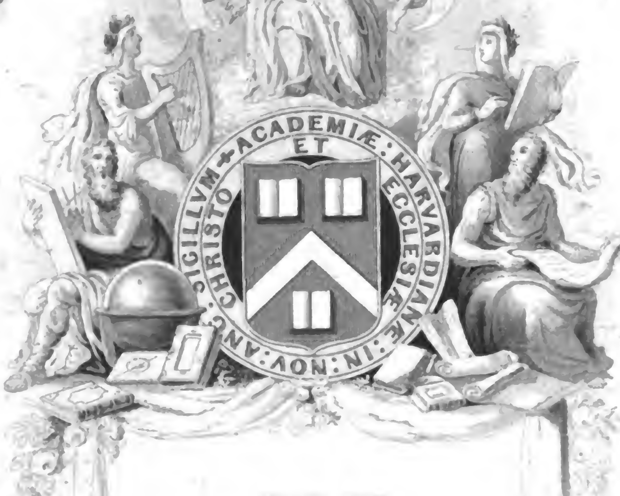



SIGILLVM ACADEMIÆ HARVARDIANÆ IN NOV: ANG:
CHRISTO ET ECCLESIÆ







LEÇONS

DE

CHIMIE GÉNÉRALE ÉLÉMENTAIRE.

Paris. — Imprimerie de Mallet-Bachelier, rue du Jardinet, 12.

LEÇONS

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

ÉLÉMENTAIRE,

PROFESSÉES

A L'ÉCOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES;

PAR M. AUGUSTE CAHOURS,

Examinateur de sortie pour la Chimie à l'École impériale Polytechnique, Essayeur à la Monnaie de Paris, Chevalier de la Légion d'honneur, Membre de la Société Philomathique de Paris, de l'Académie des Sciences et Belles-Lettres de Rouen, etc.

TOME SECOND.

OUVRAGE ILLUSTRÉ DE 256 FIGURES SUR BOIS INTERCALÉES DANS LE TEXTE ET DE 8 PLANCHES.

PARIS,

MALLET-BACHELIER, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE IMPÉRIALE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1856

1860. May 28.

Gray

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME SECOND.

TRENTE ET UNIÈME LEÇON.

TRENTE-DEUXIÈME LEÇON.

TRENTE-TROISIÈME LEÇON.

TRENTE-QUATRIÈME LEÇON.

TRENTE-CINQUIÈME LEÇON.

TRENTE-SIXIÈME LEÇON.

TRENTE-SEPTIÈME LEÇON.

TRENTE-HUITIÈME LEÇON.

TRENTE-NEUVIÈME LEÇON.

QUARANTIÈME LEÇON.

QUARANTE ET UNIÈME LEÇON.

QUARANTE-DEUXIÈME LEÇON.

QUARANTE-TROISIÈME LEÇON.

QUARANTE-QUATRIÈME LEÇON.

QUARANTE-CINQUIÈME LEÇON.

QUARANTE-SIXIÈME LEÇON.

QUARANTE-SEPTIÈME LEÇON.

QUARANTE-HUITIÈME LEÇON.

QUARANTE-NEUVIÈME LEÇON.

CINQUANTIÈME LEÇON.

CINQUANTE ET UNIÈME LEÇON.

CINQUANTE-DEUXIÈME LEÇON.

CINQUANTE-TROISIÈME LEÇON.

CINQUANTE-QUATRIÈME LEÇON.

CINQUANTE-CINQUIÈME LEÇON.

CINQUANTE-SIXIÈME LEÇON.

CINQUANTE-SEPTIÈME LEÇON.

CINQUANTE-HUITIÈME LEÇON.

CINQUANTE-NEUVIÈME LEÇON.

SOIXANTIÈME LEÇON.

PLANCHES.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME SECOND ET DERNIER.

LEÇONS

DE

CHIMIE GÉNÉRALE ÉLÉMENTAIRE.

TRENTIÈME ET UNIÈME LEÇON.

POTASSIUM.

Extraction et propriétés du potassium. — Oxydes de potassium. — Hydrate de protoxyde de potassium. — Potasse à la chaux. — Potasse à l'alcool. — Chlorure de potassium. — Bromure et iodure de potassium. — Sulfures de potassium. — Azoture de potassium. = Sels de potasse. — Carbonates de potasse. — Essais alcalimétriques. — Sulfates de potasse. — Silicates de potasse. — Azotate de potasse. — Extraction et purification du salpêtre brut. — Nitrières artificielles. — Essai des salpêtres — Action des corps simples sur l'azotate de potasse. — Poudre à canon. = Chlorate de potasse. — Caractères des sels de potasse.

MÉTAUX.

§ 518. Les métaux, dont le nombre s'est considérablement accru depuis un siècle, sont loin de présenter tous le même intérêt. Les uns, éprouvant, de la part des agents atmosphériques, des altérations rapides et profondes, exigent, pour leur extraction, des procédés difficiles qui rendent toujours leur prix assez élevé; de plus, lors même qu'on parviendrait à se les procurer d'une manière économique, en raison de cette altérabilité même, ils ne sauraient offrir aucune application. D'autres ne se rencontrent dans la nature qu'en faible proportion, et, par suite, quelque facile que puisse être leur extraction, ne sauraient trouver d'emploi, en raison même de leur rareté. Enfin, parmi ceux que la nature nous fournit en abondance, et que les procédés industriels nous permettent

d'obtenir facilement, il en est que leurs propriétés mêmes font rejeter des applications. Il suit de là que le nombre des métaux que l'industrie peut utiliser à l'état de liberté se trouverait nécessairement fort restreint. Mais, parmi ceux qu'on ne saurait employer à l'état libre, il en est qui forment des composés dont les arts tirent un si grand parti, que leur étude présente une importance tout aussi grande que celle des précédents. Nous étudierons donc, dans cette partie du Cours, tous les métaux qui, par eux-mêmes ou par leurs combinaisons, peuvent offrir un intérêt réel. Ce sont les suivants :

Potassium,	Nickel,
Sodium,	Zinc,
Barium,	Étain,
Strontium,	Antimoine,
Calcium,	Bismuth,
Magnésium,	Plomb,
Aluminium,	Cuivre,
Manganèse,	Mercure,
Fer,	Argent,
Chrome,	Or,
Cobalt,	Platine.

POTASSIUM.

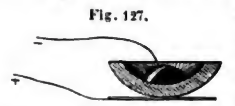
§ 519. La découverte du potassium est récente, elle date de 1807. On la doit à Davy qui, mettant à profit la pile récemment imaginée par Volta, retira des alcalis, des radicaux doués de toutes les propriétés des métaux, et mit en lumière la véritable nature de ces composés.

Ce métal est solide à la température ordinaire. Récemment fondu dans l'huile de naphte, il présente l'éclat de l'argent; il se ternit bientôt, et offre alors l'aspect du plomb exposé depuis quelque temps à l'air. Sa section est lisse et brillante. A o degré, et par conséquent à des températures plus basses, ce métal est cassant. Sa cassure présente des facettes cristallines, quand il a été refroidi avec précaution. A 15 degrés, il est ductile et mou comme de la cire. A cette température, sa densité est égale à 0,865. Il fond à + 58 degrés; il ressemble alors à du mercure. Il bout au rouge

sombre et fournit une vapeur douée d'une belle couleur verte. Il est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité. Le poids de son équivalent est représenté par 39.

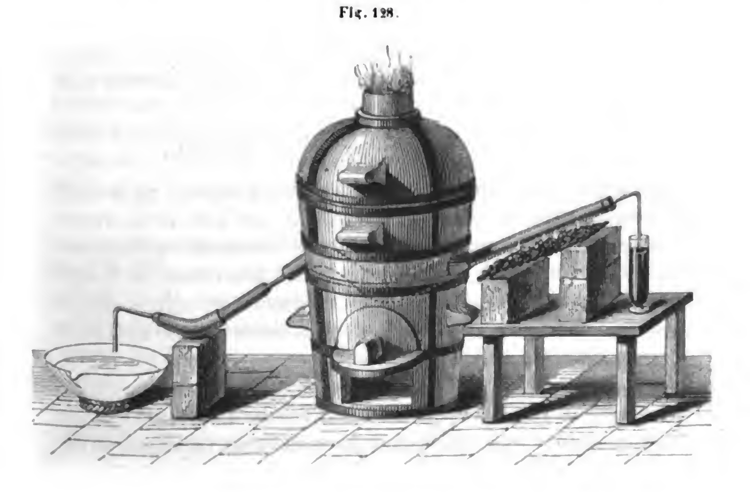
§ 520. Davy prépara le potassium en décomposant la potasse caustique par la pile. Pour opérer cette décomposition, on façonne avec de la potasse solide, qu'on a soin d'humecter, une petite capsule dans laquelle on introduit un globule de mercure, et que l'on fait reposèr sur une lame de platine. L'expérience étant disposée de la sorte (*fig.* 127), on fait communiquer le pôle positif avec la plaque métallique, et le pôle négatif avec le globule de mercure; celui-ci se charge alors graduellement de potassium, et quand il en contient une quantité suffisante, ce qu'on reconnaît à son apparence butyreuse, on peut, à l'aide d'une distillation convenablement conduite dans un courant d'azote, retirer tout le potassium. Mais on ne peut obtenir, par ce moyen, que de très-petites quantités de métal.

Fig. 127.



Plus tard, MM. Gay-Lussac et Thenard parvinrent à le préparer en quantité plus considérable, en décomposant l'hydrate de potasse par le fer à une haute température. A cet effet, on prend un canon de fusil qu'on recourbe en deux de ses points (*fig.* 128). On en-

Fig. 128.



gage la partie médiane, qu'on a préalablement remplie de copeaux de fer bien décapés, dans le laboratoire d'un fourneau à réverbère de grande dimension, alimenté par un fort soufflet. Dans la partie supérieure du canon de fusil on introduit des fragments d'hydrate de potasse; la partie inférieure communique avec un petit récipient en cuivre contenant de l'huile de naphte. Un tube de verre, adapté par l'intermédiaire d'un bouchon à la partie supérieure du canon de fusil, vient se rendre dans une éprouvette contenant du mercure et fait fonction de soupape de sûreté; un tube de verre semblable adapté au récipient vient également se rendre dans une capsule renfermant du mercure. C'est par ce dernier tube que se dégagent les gaz qui proviennent de la réaction dans les circonstances normales; s'il se manifestait une obstruction, on en serait immédiatement averti, parce que les gaz rebroussant chemin se dégageraient par le tube supérieur. Il faudrait alors chauffer la portion du canon de fusil qui avoisine le récipient pour faire écouler la potasse qui, ayant échappé à la décomposition, s'est figée dans cette partie de l'appareil en formant bouchon; dans le cas où cet échauffement serait insuffisant, il faudrait laisser tomber le feu et arrêter l'opération. L'oxyde de potassium se décompose dans cette circonstance; de l'oxyde de fer magnétique se produit, et l'on recueille le potassium dans le récipient contenant de l'huile de naphte. L'eau qui accompagne l'oxyde de potassium est pareillement décomposée; l'oxygène s'unit au fer, et l'hydrogène se dégage à l'état gazeux. La réaction peut s'expliquer au moyen de l'équation

$$2(KO, HO) + 3Fe = Fe^3O^4 + 2K + 2H.$$

On emploie, depuis un certain nombre d'années, un procédé plus simple dû à M. Brunner, qui fournit une plus forte proportion de métal. Ce procédé repose sur la décomposition du carbonate de potasse par le charbon en excès à une très-haute température. Il est essentiel, pour que l'opération réussisse, que le carbonate de potasse et le charbon soient mêlés le plus intimement possible, résultat auquel on parvient en décomposant par la chaleur la crème de tartre ou bitartrate de potasse. La masse noire qui résulte de cette décomposition est réduite en poudre très-fine et mêlée avec du charbon de bois grossièrement concassé. Le mé

lange est introduit dans une bouteille en fer forgé (*fig.* 129), sem-

Fig. 129.

blable à celles qui servent au transport du mercure. On remplace le bouchon en fer par un tube du même métal, dont un des bouts à vis s'applique exactement à la bouteille et la ferme d'une manière à peu près hermétique. La bouteille étant placée dans un fourneau à vent dont on peut régler le tirage au moyen d'un registre, on fixe à l'autre bout du tube de fer, qui sort du fourneau, un récipient en cuivre d'une forme particulière. Ce récipient se compose de deux parties s'emboîtant l'une dans l'autre. La partie supérieure, qui sert de couvercle (*fig.* 130), est munie intérieurement d'une cloison en cuivre destinée à la séparer en deux. Cette cloison s'arrête à quelques centimètres du fond, de manière à laisser passage aux gaz. Le récipient, fixé à la bouteille en fer par une douille pratiquée latéralement, est muni

Fig. 130.



à son côté opposé d'un trou bouché d'un liége, à travers lequel passe une tige qui permet d'enlever le dépôt brunâtre qui se forme, en grande abondance, dans le tube en fer qui relie le récipient au générateur. L'appareil étant ainsi disposé et le récipient étant rempli, environ au tiers de sa capacité, d'huile de naphte, on chauffe le mélange, et bientôt le potassium se volatilise à mesure qu'il prend naissance.

La réaction peut s'exprimer par la formule suivante :

$$CO^2KO + 2C = 3CO + K.$$

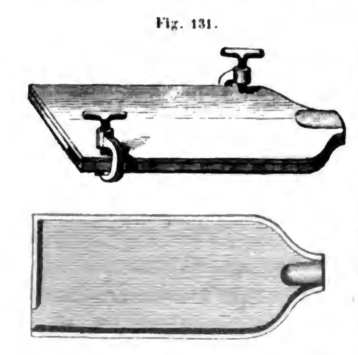
Le potassium condensé dans le récipient n'est pas pur, il contient des substances étrangères entraînées par le gaz, dont on le débarrasse en lui faisant subir une filtration à travers un linge au milieu de l'huile de naphte convenablement chauffée. Pour le purifier complétement, il est nécessaire de lui faire subir une nouvelle distillation.

§ 321. MM. Donny et Mareska ont apporté au procédé de M. Brunner quelques modifications qui, quoique légères en apparence, permettent d'obtenir, d'un poids donné de carbonate de potasse, des quantités de métal plus considérables. La cornue dont ils font usage consiste, comme précédemment, en une bouteille de fer forgé, au col de laquelle on visse un tuyau de fer long de 10 à 12 centimètres. Afin d'empêcher que ces cornues ne soient trop promptement rongées par l'action du feu, on enduit leur surface extérieure de borax qui, par sa fusion, forme un vernis destiné à les préserver de l'action oxydante de l'air, toujours très-énergique à cette température.

La cornue est placée dans un fourneau à vent; on la dispose de telle sorte qu'elle soit entourée de toutes parts par le combustible. Le fourneau est construit en briques réfractaires; sur le devant on ménage une ouverture circulaire de 14 centimètres, que l'on ferme pendant l'opération à l'aide d'une plaque en tôle percée, au centre, d'un trou qui laisse passage au tube fixé à la cornue. On adapte à ce tube un condensateur en fer laminé, auquel on donne la forme que représente la *fig.* 131. C'est une boite allongée et aplatie, ouverte à ses deux extrémités, dont l'une se termine par un col arrondi pour pouvoir s'adapter au tuyau de la cornue. Sa longueur

est de 30 centimètres, sa largeur de 12 centimètres, et sa hauteur de 6 millimètres, non compris l'épaisseur des parois.

Fig. 131.



Le col n'a que 1 centimètre de longueur et le bord en est taillé en biseau à l'intérieur, pour pouvoir s'adapter exactement au bord du tuyau de la cornue, qui est lui-même terminé en biais. Le potassium se condense dans le récipient, d'où on l'extrait facilement, la partie supérieure et la moitié du col étant mobiles et servant de couvercle. Ces deux parties sont maintenues ensemble à l'aide de quatre vis de pression, ainsi que le représente la figure ci-dessus.

Le récipient, enlevé et rempli de métal, doit être immédiatement glissé dans un étui métallique refroidi extérieurement, et dans lequel se trouve de l'huile de naphte. Il arrive quelquefois que cette huile prend feu; mais en couvrant la boite de son couvercle, la flamme s'éteint aussitôt.

Le récipient étant suffisamment refroidi dans l'étui, on l'en retire, on l'ouvre, et l'on détache le potassium au moyen d'un ciseau, pour l'introduire dans des flacons remplis de naphte.

Le mélange est le même que celui dont Brunner faisait usage. On l'obtient, comme ce dernier, en calcinant, à l'abri du contact de l'air, de la crème de tartre ou bitartrate de potasse. On introduit ce mélange, sous la forme de morceaux de la grosseur d'une noisette, dans la cornue, dont on élève la température graduellement et avec lenteur.

Lorsqu'elle est suffisamment élevée et qu'elle a atteint le rouge blanc, ce qui arrive ordinairement après une heure et demie ou deux heures de feu, il se dégage des gaz qui, en brûlant, donnent des vapeurs blanches dues à la formation d'une certaine quantité de potasse; à ce moment on fixe le récipient, et, afin d'éviter qu'il ne s'échauffe trop, on a soin d'y appliquer un linge mouillé. Le gaz qui se dégage ne contient plus que très-peu de potasse; il est presque uniquement formé d'oxyde de carbone.

Neuf cents grammes de crème de tartre calcinée peuvent donner, par cette méthode, environ 200 à 250 grammes de potassium.

Le potassium, tel qu'on l'obtient par ce procédé, n'est pas pur; il contient des parcelles d'une substance noire dont on peut le débarrasser à l'aide d'une nouvelle distillation.

Le principal avantage de la disposition précédente consiste dans l'emploi du récipient plat et étroit qui a pour but de soustraire le métal à l'action de l'oxyde de carbone qui, dans le procédé de M. Brunner, détermine une perte si considérable.

§ 522. Le potassium absorbe l'oxygène sec à la température ordinaire; si le métal est réduit en feuilles, l'absorption est assez rapide, elle l'est bien plus encore si l'on opère à chaud.

Le potassium se comporte avec l'air de la même manière qu'avec l'oxygène, il n'y a de différence que dans l'énergie de l'action.

Son affinité pour l'oxygène est si grande, qu'il l'enlève à presque tous les corps qui en contiennent. Aussi, pour le conserver, est-on obligé de le placer dans des flacons remplis d'huile de naphte.

Il n'existe que deux oxydes de potassium, un protoxyde et un trioxyde. Le premier est une base puissante, le second appartient à la classe des oxydes singuliers.

PEROXYDE DE POTASSIUM.

§ 523. Ce composé s'obtient en chauffant le potassium dans un excès de gaz oxygène. On peut encore le préparer en chauffant longtemps dans un creuset d'argent, au contact de l'air, de l'hydrate de potasse; l'eau se dégage et l'oxygène s'unissant au protoxyde, le fait passer à l'état de peroxyde; il se forme en même temps une certaine quantité de carbonate de potasse.

Ce peroxyde est jaune-verdâtre, caustique, fusible au-dessus du rouge-brun, plus pesant que l'eau, inaltérable par la chaleur. L'eau le décompose, en dégage de l'oxygène, et s'unit au protoxyde qu'elle fait passer à l'état d'hydrate. La réaction peut s'exprimer au moyen de la formule

$$KO^3 + HO = 2O + KO, HO.$$

Il est décomposé par l'hydrogène, le bore, le silicium, le soufre, etc. Tous ces corps le ramènent à l'état de protoxyde. Plu-

sieurs de ces décompositions s'effectuent avec dégagement de lumière et de chaleur.

Avec l'hydrogène, il se forme de l'eau et de l'hydrate de potasse

$$KO^3 + 2H = HO + KO, HO.$$

Avec le charbon, on obtient du carbonate de potasse

$$KO^3 + C = CO^2, KO.$$

PROTOXYDE DE POTASSIUM.

§ 524. Le protoxyde de potassium peut s'obtenir en chauffant 2 équivalents de potassium avec 1 équivalent de peroxyde. On a

$$KO^3 + 2K = 3KO.$$

On peut employer une autre méthode pour la préparation de ce composé; celle-ci consiste à chauffer 1 équivalent d'hydrate de potasse avec 1 équivalent de potassium : l'eau de l'hydrate alcalin est décomposée, son hydrogène se dégage et son oxygène s'unit au potassium. La réaction, très-simple, s'exprime de la manière suivante :

$$KO, HO + K = 2KO + H.$$

Le protoxyde de potassium obtenu par l'un ou l'autre de ces procédés est blanc, très-caustique, plus pesant que l'eau, fusible au-dessous du rouge, indécomposable par la chaleur, très-soluble dans l'eau et déliquescent. Dans son contact avec l'eau, il dégage beaucoup de chaleur. Chauffé dans l'oxygène, il l'absorbe et se transforme en peroxyde. Il est décomposé par le chlore, le brome, l'iode, le soufre, etc. L'hydrogène et l'azote sont sans action sur lui. Il est représenté par la formule KO.

Les procédés que nous venons de décrire pour la préparation de ce corps sont d'un emploi difficile, et ne peuvent en fournir que de faibles quantités : aussi le protoxyde anhydre est-il sans usage. Il n'en est pas de même de sa combinaison avec l'eau.

L'hydrate de potasse est fréquemment employé, soit dans les arts, soit dans les laboratoires; on lui donne, dans le commerce, les noms de *potasse caustique*, *potasse à la chaux*, *potasse à l'alcool*. Nous allons indiquer la méthode qu'on emploie pour l'obtenir.

HYDRATE DE POTASSE.

§ 525. Quand on jette un fragment de potassium sur l'eau, ce métal la décompose d'une manière brusque et disparaît bientôt. Le dégagement de chaleur produit dans cette réaction est tel, que l'hydrogène s'enflamme à mesure qu'il se dégage; la flamme présente une couleur violacée caractéristique. Par l'évaporation, on obtient une masse blanche solide : c'est de l'hydrate de potasse pur. Cette méthode, simple et d'un emploi facile, ne saurait néanmoins être mise en pratique, en raison du prix élevé du potassium.

Pour l'obtenir en quantité considérable, on fait bouillir une dissolution aqueuse de 10 parties de carbonate de potasse dans 80 parties d'eau, et l'on ajoute ensuite successivement 6 parties de chaux éteinte en poudre, en ayant soin de maintenir le niveau du liquide à peu près constant pendant toute la durée de l'opération. La réaction, basée sur le jeu des lois de Berthollet, est facile à saisir. La chaux enlève au carbonate de potasse son acide carbonique avec lequel elle forme une combinaison insoluble, tandis que la potasse, devenue caustique, reste en dissolution dans l'eau. Pour reconnaître si la décomposition est complète, on prend de temps à autre une petite quantité de la liqueur qu'on essaye au moyen de l'eau de chaux; dès qu'il ne se forme plus de précipité, on arrête l'ébullition. Le carbonate de chaux se précipite au fond du vase par le repos. On enlève alors avec un siphon la dissolution de potasse qui est devenue limpide, et on l'évapore à siccité dans un vase de cuivre ou d'argent. Chauffé au rouge sombre, cet hydrate ne retient plus qu'un équivalent d'eau. Si l'évaporation a été faite dans des vases de cuivre, la potasse est légèrement colorée par un peu d'oxyde métallique. Il faut avoir bien soin de ne pas employer une dissolution de carbonate de potasse trop concentrée, car la décomposition n'aurait pas lieu. L'expérience démontre, en effet, que si l'on fait bouillir une dissolution concentrée de potasse avec de la craie réduite en poudre, il se forme du carbonate de potasse.

La potasse obtenue par la méthode précédente, et connue dans les arts sous le nom de *potasse à la chaux,* n'est jamais bien pure, mais on peut la purifier facilement au moyen de l'alcool. Le carbonate de potasse employé pour la préparation de la potasse contient, en effet,

presque toujours des sels étrangers, solubles, comme la potasse, et qui restent nécessairement mélangés avec cette substance. Ces sels sont insolubles dans l'alcool, tandis que la potasse est soluble dans ce liquide. On profite de cette propriété pour purifier la potasse à la chaux, en l'agitant avec de l'alcool assez concentré. On laisse reposer la liqueur; elle se partage bientôt en deux couches; celle qui occupe le fond du vase contient les sels étrangers, la couche supérieure, au contraire, est une dissolution alcoolique de potasse. On la décante, on l'évapore dans un alambic pour recueillir l'alcool, puis on la chauffe jusqu'au rouge naissant dans un vase d'argent. Il faut évaporer la dissolution de potasse le plus rapidement possible, afin que la vapeur qui se forme préserve la liqueur du contact de l'air, et empêche ainsi la potasse d'absorber de l'acide carbonique que l'atmosphère contient toujours. Purifiée par cette méthode, la potasse est bien débarrassée des sulfates et des chlorures que contient la potasse à la chaux, mais elle renferme une certaine quantité de carbonate. Ce résultat tient à ce que, sous l'influence de la potasse et de l'oxygène atmosphérique, une certaine partie de l'alcool se transforme en acide acétique, qui, se détruisant à son tour à une température plus élevée, donne de l'acide carbonique qui s'unit à la potasse.

Le seul moyen d'obtenir de la potasse caustique chimiquement pure consisterait donc à faire réagir de la chaux pure sur une dissolution de carbonate de potasse également pure.

L'hydrate de potasse ainsi préparé se présente sous la forme d'une masse blanche; il fond vers 400 degrés. La potasse se volatilise à une température voisine de la fusion de l'argent; au rouge blanc, cette volatilisation est très-rapide. Elle jouit de propriétés alcalines très-prononcées; elle est très-caustique et attaque rapidement les matières organiques. Moulée en cylindres au moyen d'une lingotière, ainsi que le représentent les *fig.* 132 et 133, elle est connue dans les pharmacies sous le nom de *pierre à cautère*. La potasse est très-avide d'eau; elle se dissout pour ainsi dire en toutes proportions dans ce liquide : on l'emploie souvent pour dessécher certains gaz et notamment l'ammoniaque, § 111.

Quand on la met en contact avec l'eau, il se dégage beaucoup de chaleur; il se produit dans cette circonstance une véritable combinaison : une dissolution aqueuse très-concentrée laisse dé-

poser des cristaux représentés par la formule

$$KO + 5HO.$$

Fig. 132.

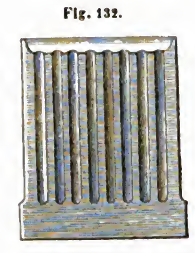
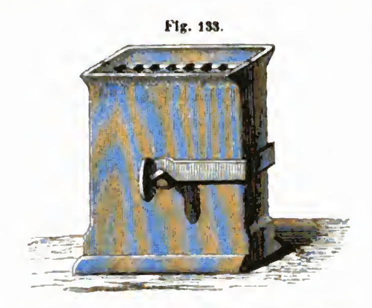


Fig. 133.



Ce second hydrate, soumis à l'action de la chaleur, abandonne 4 équivalents d'eau et se trouve ramené à l'état de monohydrate.

§ 526. Il est facile de se rendre compte de la quantité d'eau que contient un échantillon de potasse; il suffit d'en chauffer un poids p avec un poids p' d'un acide sec, de l'acide borique par exemple : il se forme du borate de potasse anhydre. Si π représente ce poids, $(p+p')-\pi$ sera la quantité d'eau renfermée dans le poids p de potasse.

On peut encore déterminer la quantité d'eau contenue dans une potasse à l'aide d'un procédé qui consiste à transformer cette dernière en sulfate; pour cela, on pèse aussi rapidement que possible un poids de potasse que l'on traite par un excès d'acide sulfurique : le bisulfate de potasse obtenu est évaporé avec beaucoup de soin dans un creuset de platine calciné fortement afin de chasser l'eau et l'excès d'acide sulfurique. Le sulfate de potasse que l'on obtient est neutre; il a pour formule

$$KO, SO^3.$$

En admettant que l'on connaisse la composition du sulfate de potasse, il sera facile de déterminer la quantité de cet alcali contenu dans le sulfate obtenu. Si l'on représente par P le poids de l'hydrate de potasse employé, et par p le poids de la potasse que contient le sulfate, $P-p$ représentera la quantité d'eau renfermée dans l'hydrate.

CHLORURE DE POTASSIUM.

§ 527. Ce composé peut s'obtenir directement. On sait en effet que le potassium brûle dans le chlore en produisant du chlorure de potassium. On l'obtient ordinairement en décomposant l'hydrate ou mieux le carbonate de potasse par l'acide chlorhydrique. Les soudes de varech et les cendres de tabac en fournissent une assez forte proportion.

Le chlorure de potassium est incolore, sa saveur est amère et piquante. Il cristallise en cubes dont la densité est d'environ 1,84. Chauffé au rouge, il fond d'abord et se volatilise ensuite sans se décomposer.

100 parties d'eau en dissolvent....		29,2	à	0°,0
»	»	34,5	à	19,3
»	»	43,6	à	52,4
»	»	50,9	à	79,6
»	»	59,3	à	109,6

Cinquante grammes de ce corps bien pulvérisé, mêlés avec 200 grammes d'eau dans un vase d'une capacité de 320 centimètres cubes, produisent un abaissement de température de 11°,4.

Il ne se dissout ni dans l'alcool, ni dans l'éther.

Il est représenté par la formule KCl.

Ce sel est souvent utilisé dans l'industrie en raison de sa facile transformation en sels de potasse par voie de double décomposition.

BROMURE DE POTASSIUM.

§ 528. Il ressemble beaucoup au composé précédent. Même forme cristalline. Plus soluble à chaud qu'à froid. L'eau le dissout pareillement en produisant un abaissement sensible de température.

Il est représenté par la formule KBr.

IODURE DE POTASSIUM.

§ 529. Le potassium forme avec l'iode un composé semblable au chlorure. Ce dernier est blanc, fusible à une température inférieure au rouge, volatil. Il se dissout en forte proportion dans l'eau. 100 parties de ce liquide en dissolvent 143 parties à la tem-

pérature de + 18 degrés. La dissolution est légèrement alcaline; elle fournit par l'évaporation des cristaux cubiques qui présentent quelquefois un assez grand volume.

Il s'exprime par la formule KI.

On peut l'obtenir soit en dissolvant de l'iode dans une dissolution concentrée de potasse jusqu'à ce que la liqueur se colore, évaporant à sec et calcinant le mélange d'iodate et d'iodure qui laisse finalement de l'iodure pour résidu; soit en saturant une dissolution de potasse par de l'acide iodhydrique et évaporant jusqu'à cristallisation.

Cet iodure peut dissoudre une grande quantité d'iode. Si l'on prend par exemple 1 partie d'iodure et 2 parties d'eau, la dissolution peut se charger d'une quantité d'iode deux fois plus grande que celle qui est contenue dans l'iodure. Si l'on étend d'eau, la moitié de l'iode se dépose en cristaux, et la dissolution ne contient plus qu'une quantité d'iode égale à celle de l'iodure. Ces composés sont désignés sous le nom de polyiodures.

L'iodure de potassium s'extrait par cristallisation des eaux mères de la soude de varech dans laquelle il existe tout formé.

§ 530. Le *fluor* forme avec le potassium un composé qui a pour formule KFl. Ce dernier composé peut s'unir à l'acide fluorhydrique pour former un fluorhydrate de fluorure.

CYANURE DE POTASSIUM.

§ 531. Le cyanure de potassium se fabrique sur une très-grande échelle en Angleterre.

On l'obtient en décomposant en vases clos le prussiate de potasse par la chaleur, lessivant la masse refroidie et évaporant la dissolution à siccité.

Il cristallise en cubes ou sous des formes dérivant du cube; il est isomorphe avec le chlorure de potassium. Abandonné à l'air humide, il répand une odeur cyanhydrique et laisse pour résidu du carbonate de potasse. Cette réaction s'explique au moyen de l'équation

$$KCy + HO + CO^2 = Cy, H + CO^2, KO.$$

La dissolution de cyanure de potassium se transforme par une ébullition prolongée en formiate de potasse et ammoniaque. En

effet, on a

$$KC^2Az + 4HO = AzH^3 + C^2HO^3, KO.$$

Soumis à des influences oxydantes, le cyanure de potassium se change en cyanate

$$KCy + 2PbO = CyO, KO + 2Pb.$$

Cette puissance réductrice du cyanure de potassium le rend d'un emploi précieux dans l'analyse.

Ce sel se prépare en abondance à Newcastle en faisant passer un courant d'air chaud, débarrassé presque entièrement d'oxygène, à travers des cylindres verticaux en briques réfractaires chauffées au rouge et contenant du charbon de bois imprégné de carbonate de potasse.

SULFURES DE POTASSIUM.

§ 532. Le soufre forme avec le potassium au moins cinq combinaisons représentées par les formules

$$KS, KS^2. KS^3, KS^4, KS^5.$$

La première et la dernière combinaison ont été seules étudiées avec quelque soin; en traitant des sulfures, nous avons indiqué les moyens qu'on peut employer pour les obtenir.

§ 533. Le *phosphure de potassium* est solide, terne, de couleur chocolat; l'eau le transforme en potasse, en hydrogène phosphoré et en hydrogène. On l'obtient soit par l'union directe du phosphore et du potassium, soit en décomposant l'hydrogène phosphoré par ce métal.

§ 534. L'*arséniure de potassium* ressemble au composé précédent. Comme lui, il décompose l'eau. L'hydrogène arsénié est un des produits de cette réaction.

§ 535. L'*azoture de potassium* s'obtient en décomposant à la chaleur rouge le gaz ammoniac sec par le potassium; on obtient d'abord

$$AzH^2, H + K = H + AzH^2K.$$

L'amidure formé se détruit à une température plus élevée en formant de l'azoture de potassium et en laissant dégager de l'ammo-

niaque. En effet, on a

$$3(AzH^2, K) = 2AzH^3 + AzK.$$

Ce composé correspond, comme on le voit, à l'ammoniaque. Mis en contact avec l'eau, il la décompose en produisant de la potasse et de l'ammoniaque. On a, en effet,

$$AzK^3 + 3HO = AzH^3 + 3KO.$$

SELS DE POTASSE.

CARBONATE DE POTASSE.

§ 536. Ce sel forme la plus grande partie des potasses du commerce. On extrait ces dernières de la cendre des végétaux qui croissent dans l'intérieur des terres. Ces cendres renferment des substances terreuses et des oxydes de fer et de manganèse qui ne se dissolvent pas dans l'eau. La partie soluble contient des carbonate, sulfate et phosphate de potasse, du chlorure de potassium et une faible proportion de carbonate de soude. Les carbonates alcalins proviennent des combinaisons de ces alcalis avec des acides organiques existant dans la séve des végétaux. Lorsqu'on brûle ces derniers, les acides organiques se détruisent en donnant de l'acide carbonique qui s'unit à la potasse et à la soude. En lessivant ces cendres et évaporant la dissolution à siccité, on obtient un résidu qui est connu sous le nom de *salin;* celui-ci, chauffé au rouge dans un four à réverbère, afin de brûler les matières charbonneuses qui auraient pu être entraînées, laisse une masse solide à laquelle on donne le nom de *potasse brute,* et qui est connue sous les dénominations de potasse d'Amérique, de potasse de Russie, de potasse de Dantzick, suivant qu'elle a été préparée dans l'un de ces pays.

Pour isoler le carbonate de potasse, on dissout de nouveau la masse dans l'eau et l'on concentre la dissolution. Les sels étrangers cristallisent les premiers; le carbonate de potasse reste dans l'eau mère : celle-ci fournit par l'évaporation *la potasse raffinée.* Mais il est très-difficile d'obtenir ainsi le carbonate de potasse pur; on est donc obligé d'employer dans les laboratoires une autre méthode. Celle-ci consiste à projeter dans une bassine chauffée au rouge un mélange de 2 parties d'azotate de potasse et de 1 partie

de bitartrate de potasse. L'oxygène de l'acide azotique brûle l'hydrogène et le carbone de la matière organique, et la potasse de ces deux sels se combine à l'acide carbonique produit. Ce sel est très-déliquescent.

La formation du carbonate de potasse, par la réaction de ces matières, peut s'exprimer au moyen de l'équation suivante :

$$\underbrace{C^8H^4O^{10}, KO, HO}_{\text{Crème de tartre.}} + 2(AzO^5KO) = 3(CO^2, KO) + 5CO^2 + 5HO + Az.$$

La manière la plus sûre d'obtenir du carbonate de potasse pur consiste à décomposer par la chaleur l'oxalate de potasse.

§ 537. La valeur de la potasse du commerce dépend de la quantité de carbonate de potasse pur qu'elle contient. Il est donc important de pouvoir déterminer, par des moyens précis et expéditifs tout à la fois, cette valeur vénale. Nous allons décrire la méthode employée par Gay-Lussac pour déterminer exactement cette proportion.

Cette évaluation peut se faire très-facilement en se basant sur la différence de coloration que les acides sulfurique et carbonique impriment à la couleur bleue du tournesol. On sait, en effet, que l'acide carbonique fait passer la teinture de tournesol au rouge vineux, tandis que l'acide sulfurique lui communique une teinte d'un rouge vif. Si l'on ajoute à une dissolution de carbonate de potasse, de la teinture de tournesol, et qu'on verse peu à peu dans cette dissolution de l'acide sulfurique, l'acide carbonique mis en liberté donne à la liqueur la première couleur; mais quand toute la potasse est combinée à l'acide sulfurique, il suffit d'une goutte de ce dernier acide pour faire passer la couleur au rouge vif.

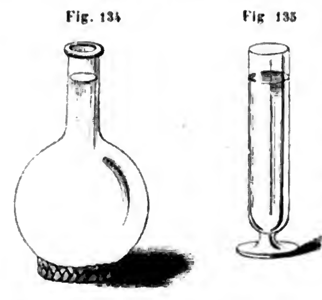
Cela posé, on appelle *titre pondéral* d'un alcali brut le nombre de kilogrammes de matière alcaline pure qu'il renferme au quintal. Si donc on prend une quantité d'alcali telle, que si elle était pure elle exigeât 100 parties d'acide pour sa saturation, le nombre de parties d'acide employé pour saturer un même poids de potasse brute en exprimera le titre pondéral.

Or l'expérience démontre qu'il faut 50 grammes d'acide sulfurique monohydraté pour saturer $48^{gr},16$ de potasse pure anhydre. Si donc on dissout, d'une part, les 50 grammes d'acide sulfurique dans une quantité d'eau telle, que la dissolution refroidie occupe

un volume de ½ litre; si, d'une autre part, on dissout 48gr,16 de potasse pure dans une quantité d'eau telle, que la dissolution occupe un volume de ½ litre, on aura deux liqueurs qui se neutraliseront à volume égal. Si la dissolution de la potasse à essayer, préparée dans les mêmes conditions, n'exige que la moitié de son volume d'acide sulfurique pour être saturée, nous en conclurons nécessairement qu'elle ne renferme que 50 pour 100 de potasse pure.

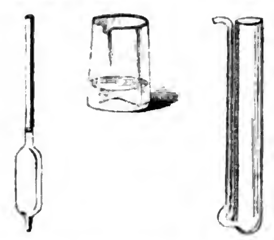
L'acide sulfurique employé pour cette épreuve doit être à son maximum de concentration, c'est-à-dire qu'il ne doit contenir qu'un seul équivalent d'eau, SO^3, HO. Pour l'obtenir dans cet état, il faut distiller l'acide sulfurique concentré du commerce sur du sulfate de fer qui détruit les produits nitreux; l'opération étant fractionnée en trois parties, on sépare le premier tiers qui passe à la distillation, et l'on ne recueille que le tiers intermédiaire. On pèse exactement 100 grammes de cet acide sulfurique que l'on met dans un ballon, et l'on y ajoute de l'eau distillée de manière à former exactement 1 litre. Cette dissolution, qui porte le nom d'*acide sulfurique normal*, est capable de neutraliser un volume égal de dissolution de potasse pure renfermant par litre 96gr,32.

Pour faire l'essai d'une potasse, on en prend un échantillon bien homogène, dont on pèse très-exactement 48gr,16 que l'on dissout dans l'eau; cette dissolution, qui est faite dans un ballon (*fig.* 134) avec le moins d'eau possible, est passée à travers un filtre, afin de l'obtenir claire et recueillie dans une éprouvette de ½ litre (*fig.* 135). On rince ensuite le vase et le filtre avec de petites quantités d'eau, jusqu'à ce que l'on ait atteint le trait de repère marqué sur l'éprouvette.


Fig. 134 Fig. 135

On prend 50 centimètres cubes de cette liqueur avec une pipette (*fig.* 136), on la verse dans un vase qui s'élargit vers le bas (*fig.* 137), en ayant soin de faire tomber la dernière goutte, puis on la colore avec de la teinture bleue de tournesol. On emplit alors une burette en verre (*fig.* 138) de la liqueur normale d'acide sulfurique, et on la fait tomber goutte à goutte dans la liqueur alca-

line. On a soin de donner au vase un mouvement continuel de rotation, afin de mêler les liquides. Les premières quantités d'acide versées ne produisent pas de changement sensible dans la liqueur, et il en est ainsi jusqu'à ce qu'on ait ajouté la moitié de la quantité d'acide nécessaire pour produire la saturation, ce qui tient à la formation d'un bicarbonate; à partir de ce terme, l'addition d'une seule goutte d'acide peut produire le rouge vineux. Quand la liqueur a pris cette teinte, on ajoute l'acide avec précaution, goutte à goutte, et aussitôt que la couleur pelure d'oignon apparaît, on arrête l'opération; on lit alors sur la burette la division à laquelle on s'est arrêté. La différence entre cette division et le point de départ o indiquera la quantité d'acide versé. La valeur de la potasse soumise à cet essai est proportionnelle à ce volume.


Fig. 136. Fig. 137. Fig. 138

Cette méthode fort simple permet d'obtenir la richesse d'une potasse brute avec une assez grande précision.

§ 538. Le carbonate neutre de potasse peut absorber de l'acide carbonique et se transformer en bicarbonate. Il suffit, pour l'obtenir, de faire passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution de carbonate de potasse. Le bicarbonate en dissolution se transforme en sesquicarbonate à la température de l'ébullition. Desséché et chauffé davantage, il repasse à l'état de carbonate neutre.

SULFATES DE POTASSE.

§ 539. L'acide sulfurique forme avec la potasse deux combinaisons définies : un sel neutre et un sel acide.

Le *sulfate neutre de potasse* cristallise en prismes à six pans terminés par des pyramides à six faces. Ces cristaux sont anhydres et ne contiennent que de l'eau interposée; ils décrépitent quand on les chauffe.

100 parties d'eau en dissolvent...	10,5 à + 13°
» »	16,9 à + 42
» »	26,3 à + 100

La solubilité de ce sel est représentée par une ligne droite. On le trouve mêlé à l'acétate de potasse et au chlorure de potassium dans les cendres des végétaux terrestres. Il a pour formule

$$SO^3, KO.$$

Il s'obtient par la réaction de l'acide sulfurique sur le carbonate de potasse.

Le *bisulfate de potasse* cristallise en fines aiguilles. Une haute température en chasse la moitié de l'acide sulfurique et le ramène à l'état de sulfate.

En ajoutant 1 équivalent d'acide sulfurique à 1 équivalent de sulfate de potasse et employant les deux matières en dissolution dans l'eau, on obtient par l'évaporation à chaud du bisulfate anhydre $2SO^3, KO$, correspondant à $2SO^3, HO$.

En employant un excès d'acide sulfurique et abandonnant les liqueurs à l'évaporation spontanée pendant quelques jours, il se sépare du bisulfate hydraté $2SO^3, KO, HO$ qu'on peut formuler ainsi :

$$SO^3, KO + SO^3, HO;$$

ce qui en fait un sulfate double de potasse et d'eau.

Le bisulfate anhydre cristallise en prismes et fond à 210 degrés. Le bisulfate hydraté cristallise en rhomboèdres et fond à 197 degrés.

SILICATES DE POTASSE.

§ 540. La potasse s'unit à la silice en plusieurs proportions. Les silicates qui sont riches en alcalis sont très-solubles dans l'eau, ceux qui contiennent beaucoup de silice s'y dissolvent, au contraire, en très-faible proportion.

La plus importante de ces combinaisons est celle qui porte le nom de *verre soluble*. Ce composé jouit de quelques propriétés remarquables, et entre autres de celle de pouvoir être appliqué comme un vernis sur les bois et les tissus inflammables, et de les rendre incombustibles à la manière de quelques autres sels.

Pour l'obtenir, on soumet à l'action d'une haute température un mélange de 45 parties de sable blanc pur, 30 parties de carbonate de potasse, et 4 à 5 parties de charbon. Les matières doivent être d'abord bien mêlées, puis frittées et fondues ensuite dans un creuset réfractaire, jusqu'à ce que la masse soit liquide et homo-

gène. Le charbon est employé ici pour opérer la décomposition complète du carbonate de potasse.

Le verre brut ainsi obtenu est aussi dur que le verre commun. Il est d'un noir brun plus ou moins transparent sur les bords. Pour le dissoudre dans l'eau, il faut préalablement le réduire en poudre. On doit éviter l'accès de l'air, car une partie de la potasse pourrait s'emparer de l'acide carbonique contenu dans cet air, ce qui produirait un effet nuisible.

Quand la dissolution a atteint une densité de 1,24 à 1,25, elle est suffisamment concentrée et bonne pour l'usage. Concentrée davantage, elle devient visqueuse et se laisse étirer en fils comme du verre fondu. Quand la dissolution a été appliquée sur les corps, elle sèche rapidement à la température ordinaire et forme un enduit analogue au vernis. Cette propriété permet de l'employer comme moyen préservatif contre l'incendie; et, en effet, les matières qui sont revêtues de cet enduit éprouvent une véritable distillation, mais ne peuvent brûler avec flamme, ce qui empêche le feu développé sur un point de se propager au delà.

AZOTATE DE POTASSE.

§ 541. Ce sel est connu dans les arts sous les noms de *nitre* et de *salpêtre*. Il cristallise en longs prismes à six pans, terminés par des pyramides à six faces: ces cristaux s'accolent quelquefois de manière à former des cannelures; ils ne contiennent point d'eau de cristallisation, et éprouvent la fusion ignée. Sa saveur est fraîche et piquante. Chauffé au rouge, il perd une portion de son oxygène, et laisse pour résidu de l'azotite. Si la température est portée au rouge vif et maintenue longtemps à ce point, il perd tout son oxygène et se trouve ramené à l'état d'oxyde de potassium. Projeté sur des charbons ardents, il en active la combustion. C'est un oxydant très-énergique qu'on utilise fréquemment dans les laboratoires, en raison de sa propriété de fournir tout à la fois un alcali puissant et de grandes quantités d'oxygène.

L'azotate de potasse est très-soluble à chaud.

100 parties d'eau en dissolvent....	10,32 à	0°,0
» »	29,00 à	18,0
» »	33,40 à	24,9

100 parties d'eau en dissolvent....	76,60 à	45°,0
» »	97,00 à	50,7
» »	167,30 à	79,3
» »	236,40 à	97,7

Au delà de cette température, l'eau le dissout pour ainsi dire en toutes proportions. Il n'est déliquescent que dans un air presque saturé d'humidité. L'alcool ne le dissout point.

L'azotate de potasse a pour formule

$$AzO^5, KO.$$

§ 542. Voyons maintenant comment les azotates se forment dans la nature, et par quels procédés on prépare le salpêtre. Il est bien évident aujourd'hui que la cause qui détermine la formation des azotates, et celle du salpêtre en particulier, est différente et varie suivant la nature des climats.

Quand un terrain humide contient tout à la fois des carbonates de chaux, de magnésie ou de potasse dans un grand état de division et des matières organiques azotées en décomposition, il se forme des azotates des bases qui existent dans le sol. On retrouve les mêmes azotates dans les murs de nos étables, de nos caves, de nos rez-de-chaussée où règne toujours une certaine humidité; le temps devient-il sec, le salpêtre amené à la surface par l'action de la capillarité vient s'y effleurir. L'Inde, l'Égypte, l'Espagne, etc., nous offrent des quantités plus ou moins considérables de ce sel effleuries à la surface du sol, surtout dans les temps de sécheresse qui succèdent aux pluies.

Comment les azotates se forment-ils dans les lieux dont nous venons de parler? C'est ce qu'on n'a pas encore expliqué d'une manière complète. On remarque que ces sels se forment d'ordinaire en présence de matières organiques en décomposition. Cependant il n'est pas encore démontré que celles-ci soient indispensables à la nitrification. Nous savons que l'acide azotique peut se produire directement sous l'influence de l'étincelle électrique; nous savons aussi qu'en faisant passer de l'ammoniaque et de l'air sur de la mousse de platine, ce produit prend encore naissance. Enfin il résulte d'expériences récentes de M. Cloëz, qu'un courant d'air débarrassé de vapeurs acides et ammoniacales, en passant sur des

corps poreux, peut donner lieu, dans certains cas, à la formation de l'acide azotique et des azotates.

Quoi qu'il en soit, on a étudié les circonstances qui accompagnent toujours la nitrification, et l'on a reconnu qu'il fallait un terrain calcaire, que ce dernier devait être humide, et que la formation des azotates était favorisée par la présence des matières organiques en décomposition. On a remarqué enfin que la production de ces sels n'a lieu qu'à une certaine température; la plus favorable paraît être de 15 à 20 degrés.

Dans l'Inde et dans l'Amérique, on recueille les terres imprégnées d'azotate, on les lessive et on évapore la dissolution. Le nitre cristallise le premier, les eaux mères renferment une quantité notable d'azotate de chaux qu'on pourrait facilement transformer en salpêtre.

§ 543. On peut obtenir artificiellement le salpêtre en abandonnant à la décomposition spontanée, sous l'influence de l'air, des matières animales, après les avoir mêlées avec de la cendre et des terres calcaires. On peut employer à cet effet différentes dispositions; nous décrirons la méthode suivante : On établit, sous des hangars très-aérés, des tas ou mieux des murailles que l'on forme avec de la terre très-meuble, à laquelle on mêle des débris de matières animales et végétales, de la cendre et de la chaux; on allégit la masse en y mêlant des branchages et de la paille. Ces murailles, qu'on dispose en forme de gradins, sont arrosées de temps en temps avec de l'urine. Sous l'influence de l'air, les matières animales venant à se décomposer, l'acide azotique qui prend naissance par la combustion de l'ammoniaque se combine avec les alcalis, de manière à donner naissance à des nitrates. L'air qui circule sous les hangars desséchant la surface des murailles, il s'ensuit qu'elles se recouvrent d'efflorescences nitreuses. Lorsque le nitre est produit en quantité suffisante, ce qui demande environ deux à trois ans, on gratte la surface des murailles sur une certaine épaisseur, et l'on soumet ces débris à un lavage convenable.

§ 544. On peut remplacer ces *nitrières artificielles* par un lavage méthodique des vieux débris de démolitions, des plâtras salpêtrés, que l'on retire des parties inférieures des vieilles maisons.

Ce lessivage doit s'exécuter de telle sorte qu'on retire de ces

matériaux le maximum de salpêtre tout en employant la moindre quantité d'eau possible, afin d'éviter l'évaporation de grandes masses de ce liquide, ce qui rendrait trop coûteuse l'extraction du salpêtre.

A cet effet, on place dans un cuvier environ 1 mètre cube de plâtras que l'on a préalablement concassés, et l'on y ajoute une certaine quantité d'eau, de manière à les imbiber complétement. Au bout de douze heures, on soutire, à l'aide d'une bonde placée à la partie inférieure du cuvier, tout le liquide qui veut bien s'écouler, et on le remplace par une nouvelle quantité d'eau, que l'on fait également écouler après un séjour de douze heures sur les plâtras qui ont déjà subi un premier lavage. Cette seconde quantité d'eau est remplacée par une troisième, par une quatrième, et ainsi de suite, jusqu'à ce que le liquide que l'on retire ne renferme plus qu'une quantité de nitre insignifiante. On peut aller ainsi jusqu'à six lavages; alors on peut considérer l'opération comme terminée.

Si maintenant on a placé à côté du premier cuvier une série de cuviers contenant des matériaux frais sur lesquels on versera successivement, et dans l'ordre qu'on les a obtenues, les différentes eaux de lavage, on arrivera à avoir une eau complétement saturée de nitre, et dont l'évaporation pourra se faire assez rapidement et à peu de frais.

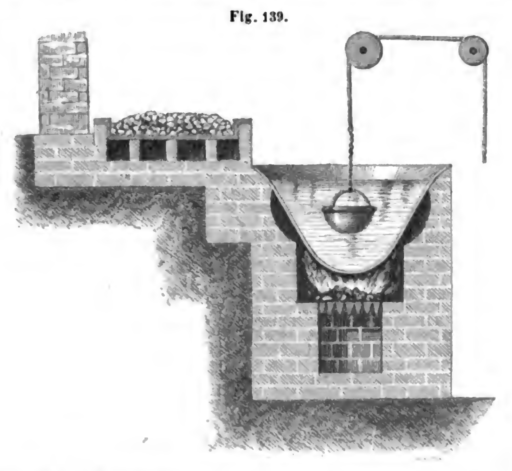
Les plâtras contiennent, outre les matières insolubles, de l'azotate de potasse, des azotates de chaux et de magnésie; de plus, des chlorures de potassium, de sodium, de calcium et de magnésium qui sont entraînés par les lavages. Il faut maintenant éliminer ces chlorures et ramener tous les azotates à l'état de salpêtre. On y parvient en ajoutant aux lessives une certaine quantité de lait de chaux, qui décompose les sels magnésiens, puis une quantité convenable de carbonate ou de sulfate, de potasse, sels qui produisent un précipité que l'on sépare en laissant éclaircir la liqueur et en la décantant ensuite.

On sépare encore les azotates étrangers en filtrant les eaux de lessivage à travers une couche de cendre de bois, qui contient à la fois du carbonate et du sulfate de potasse nécessaires à la transformation.

Le chlorure de calcium, en contact avec le sulfate ou le carbonate de potasse, ayant été transformé à son tour en chlorure de

potassium, les liqueurs renferment donc de l'azotate de potasse et des chlorures de sodium et de potassium qu'il faut séparer. On y parvient en les soumettant à l'évaporation. Il se forme d'abord des dépôts de matières boueuses qu'on recueille dans un petit chaudron (*fig.* 139) maintenu suspendu au moyen d'une chaîne

Fig. 139.



au milieu de la chaudière. De temps en temps, on retire ce chaudron, on en vide les eaux, et l'on en extrait les matières terreuses, après quoi on le replace de nouveau au milieu du liquide bouillant. Ces chlorures, n'ayant pas une solubilité sensiblement plus grande à chaud qu'à la température ordinaire, se déposent au fur et à mesure que le liquide se concentre. On reconnaît que cette liqueur est suffisamment concentrée lorsqu'une goutte placée sur un corps froid se prend en masse par la cristallisation. On décante alors la liqueur dans des cristallisoirs où, par le refroidissement, il se dépose des cristaux d'azotate de potasse contenant encore des chlorures de potassium et de sodium.

§ 545. L'opération qui consiste à séparer les chlorures du salpêtre, porte le nom de *raffinage;* on le pratique de la manière suivante : Pendant la première cristallisation du nitre, et au moment où la liqueur se refroidit, on l'agite constamment et jusqu'à complet refroidissement avec de grands rabots, afin de diviser les

cristaux qui se déposent. Ces cristaux sont portés dans des vases qui présentent la forme de cônes renversés dont l'extrémité, percée d'un trou, permet aux eaux mères qui ont été retenues, de s'égoutter. On fait ensuite une dissolution saturée à froid de nitre pur dans l'eau, et on la verse sur le nitre brut. Cette dissolution, en entraînant les chlorures, laisse déposer, à la place, du nitrate de potasse; lorsque le liquide qui s'écoule n'est plus que du nitre pur, ce que l'on peut constater à l'aide de l'azotate d'argent, il ne reste plus qu'à soumettre ces petits cristaux à une nouvelle cristallisation, afin d'obtenir le nitre en pain, tel qu'on le trouve dans le commerce.

§ 546. Il importe quelquefois de déterminer la quantité d'azotate de potasse contenue dans un poids donné de nitre brut. On a recommandé divers procédés pour effectuer cette détermination; l'un des meilleurs est le suivant : On fait brûler 5 grammes d'azotate de potasse pur avec du charbon; on obtient ainsi une quantité de carbonate qui exige un certain volume d'acide sulfurique faible pour se transformer en sulfate neutre de potasse. Cette première expérience faite, on brûle avec du charbon 5 grammes de nitre brut; l'azotate de potasse qu'il contient se transforme en carbonate; les chlorures ne sont point altérés. On dissout ce mélange dans l'eau et l'on ajoute peu à peu à la dissolution de l'acide sulfurique au même degré de concentration que le précédent; la quantité d'acide sulfurique employée est proportionnelle à la quantité de carbonate de potasse qui se trouve dans le mélange, et, par suite, au poids d'azotate de potasse qui se trouvait dans le nitre brut. Le dosage du nitre pur se trouve ainsi ramené à un essai alcalimétrique.

§ 547. L'azotate de potasse est décomposé par le charbon. Les produits formés varient avec les proportions de matières employées.

Si l'on prend 1 équivalent de nitre et 1 de charbon, on a

$$AzO^5, KO + C = CO^2, KO + Az + 3O,$$

il se produit ici 5 volumes de gaz.

Si l'on emploie $2\frac{1}{2}$ équivalents de charbon, on a

$$AzO^5, KO + 2\tfrac{1}{2} C = CO^2, KO + \tfrac{3}{2} CO^2 + Az.$$

On obtient encore ici 5 volumes de gaz permanents; mais la combustion étant beaucoup plus vive que dans le premier cas et la chaleur produite plus grande, la force expansive développée par la dilatation des gaz est plus considérable.

Enfin, si l'on emploie 4 équivalents de charbon, on a

$$AzO^5, KO + 4C = CO^2, KO + 3CO + Az.$$

Il se produit dans ce dernier cas 8 volumes de gaz; mais la combustion étant moins active que dans les deux cas précédents, la force expansive est plus faible.

Le soufre décompose aussi l'azotate de potasse à chaud; on a

$$AzO^5, KO + S = SO^3, KO + 2O + Az.$$

Ce mélange est plus combustible que les précédents, mais il développe moins de gaz. Il ne se produit en effet ici que 4 volumes de produits gazeux. En doublant la proportion de soufre, on a

$$AzO^5, KO + 2S = SO^3, KO + SO^2 + Az.$$

Ici, comme précédemment, il ne se produit que 4 volumes de gaz, mais la température qui se développe est plus considérable.

Les mélanges de nitre et de charbon produisent donc un plus grand volume de gaz permanent que les mélanges de nitre et de soufre; mais ces derniers sont plus combustibles.

En faisant un mélange de 3 parties de nitre, 2 de potasse et 1 de soufre, on obtient une poudre qui fulmine avec la plus grande force lorsqu'on la chauffe à une température un peu supérieure à la fusion du soufre. Il se forme probablement un sulfure de potassium, qui est combustible à une température plus basse que le soufre lui-même et qui, se répandant dans toute la masse, décompose instantanément l'acide azotique.

§ 548. En associant le nitre, le soufre et le charbon dans des proportions convenables, on obtient des mélanges auxquels on donne le nom de *poudre*, dont les usages sont bien connus de tout le monde. Le nitre et le soufre, qui sont employés dans la fabrication de ces mélanges, doivent être très-purs. Le premier doit être exempt de chlorures, qui rendraient la poudre déliquescente. On doit préférer le soufre distillé en masse à la fleur de soufre non lavée, qui retient toujours des acides sulfureux et sulfurique.

Tous les charbons ne sont pas également propres à la fabrication de la poudre. Il faut qu'il brûle presque sans résidu, qu'il soit léger, sec et facile à pulvériser. Le charbon de bourdaine est celui qu'on préfère dans les poudreries françaises. On emploie des branches ou des parties de branches refendues d'environ 2 centimètres de diamètre. La carbonisation s'exécute dans des fosses ou des fours, quelquefois par distillation dans des cylindres de fonte.

Le charbon préparé dans les cylindres sert à la préparation de la poudre de chasse. Il a subi plutôt une torréfaction qu'une calcination; il renferme encore une quantité notable d'hydrogène. La poudre qui résulte de l'emploi de ce charbon est brisante et ne saurait convenir pour le service des bouches à feu.

La poudre la plus convenable pour une arme donnée est celle qui, brûlant d'une manière complète dans le temps que le projectile met à parcourir l'âme de la pièce, lui imprime non d'une manière brusque, mais progressive, toute la force de projection dont elle est susceptible.

Indépendamment des causes précédentes qui ont une grande influence sur la qualité de la poudre, il en est quelques autres dont les effets sont bien constatés : ce sont la forme et la ténuité du grain, le lissage qu'il peut recevoir, et surtout la densité qu'on donne à la pâte.

De là quatre espèces de poudres employées en France, qui sont formées des proportions suivantes :

	Poudre de guerre.	Poudre de chasse.	Poudre de mine.	Poudre de traite.
Nitre......	75,0	78	65	62
Charbon....	12,5	12	15	18
Soufre.....	12,5	10	20	20
	100,0	100	100	100

§ 549. On emploie pour cette fabrication trois procédés désignés sous les noms de procédés *des pilons*, *de la poudre ronde* et *des meules*.

Le procédé *des pilons*, qui est le plus ancien, est encore celui qu'on suit préférablement comme donnant des poudres de meilleure qualité.

Les mortiers qui servent à cette fabrication, disposés sur deux

rangées de douze chaque, sont creusés dans une pièce de bois de chêne, et le pilon, qui est également en bois de même nature, est mis en mouvement par une roue hydraulique.

On met dans chaque mortier $1^k,250$ de charbon que l'on arrose de 1 litre d'eau environ, puis on fait marcher le pilon; au bout de trente minutes, on arrête la marche et l'on mélange les trois matières avec la main, en ayant soin de les arroser de nouveau avec $\frac{1}{2}$ litre d'eau. L'opération doit durer quatorze heures, en ayant soin de remuer la masse d'heure en heure avec une curette en cuivre. La pâte sortie du mortier est grenée et soumise à la dessiccation à l'air libre ou par la chaleur artificielle.

Le procédé *de la poudre ronde* consiste à triturer ensemble, dans des tonnes en fer, 12,5 parties de soufre et 12,5 de charbon; lorsque ces deux matières sont suffisamment triturées, on y ajoute 75 parties de nitre, et l'on en fait un mélange très-intime. La matière est soumise à la granulation et à l'égalisage, au lissage et au séchage dans des appareils convenablement appliqués.

Dans le procédé *des meules*, on fait subir au charbon et au soufre une trituration préliminaire. Lorsque la trituration est terminée, que la poudre est impalpable et homogène, on ajoute au mélange le salpêtre, et l'on recommence de nouveau la trituration dans un mélangeoir convenable. La durée de cette seconde opération est de douze heures. La matière étant arrosée d'eau est portée sous des meules qui achèvent de la mélanger et la rendent compacte. Cette pâte sert à la fabrication de la poudre de chasse.

La poudre, réduite en *grains* et *égalisée*, est soumise ensuite à l'opération du *séchage*.

On fait subir, en outre, à la poudre de chasse une opération qui porte le nom de *lissage*; son but est de donner à la poudre une surface polie et brillante qui augmente sa densité, et assure sa conservation.

§ 550. La poudre peut s'enflammer par le choc ou par une élévation brusque de la température.

L'étincelle électrique peut enflammer la poudre. Quand on l'expose à l'action de la chaleur, les résultats peuvent varier. Si la poudre est exposée au contact d'un corps incandescent, elle prend feu tout à coup et détone. C'est l'effet que produisent les globules de fer incandescents que la pierre à fusil détache de la batterie.

Mais il ne faudrait pas conclure de là que la poudre peut prendre feu très-facilement : il faut réellement porter au rouge un point quelconque du tas qu'il s'agit d'enflammer.

Les produits de la détonation de la poudre sont assez nombreux : les uns sont gazeux, les autres sont solides. Les premiers se composent d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, d'azote, de vapeur d'eau, d'un peu d'acide sulfhydrique ; il reste pour résidu du sulfure de potassium. Ainsi les éléments de la poudre se transforment par la détonation en gaz dont la température est très-élevée, ce qui explique la détonation et les effets si puissants de cette substance.

D'après Gay-Lussac, de 1 litre de poudre pesant 900 grammes on retire 450 litres de gaz à 0 et à 760 degrés. Ces expériences ont été faites en laissant tomber grain à grain la poudre essayée dans un tube rougi disposé pour recueillir les gaz. Pour que ces résultats puissent exprimer la puissance réelle de la poudre, il faudrait tenir compte de l'élévation de température qui a lieu au moment de la détonation.

Il est facile, du reste, de déterminer par le calcul, d'une manière approximative, le rapport existant entre le volume de la poudre et celui des gaz qu'elle fournit par sa détonation. Les poids respectifs de nitre, de charbon et de soufre qu'on fait entrer dans la composition de la poudre employée dans les armes s'approchent beaucoup du dosage :

Nitre.....................	74,8
Carbone..................	13,3
Soufre....................	11,9
	100,0

qui correspond à 3 équivalents de charbon pour 1 équivalent de soufre et d'azotate de potasse. Si la combustion d'un pareil mélange se faisait d'une manière normale, on n'obtiendrait pour résidu que du sulfure de potassium ; les produits gazeux se composeraient uniquement d'azote et d'acide carbonique. C'est ce qu'exprime l'équation suivante :

$$AzO^5, KO + S + 3C = KS + 3CO^2 + Az.$$

Or on peut déduire facilement de cette équation le volume de gaz produit par 1 volume de ce mélange. En effet, supposons

pour un moment que la densité de la poudre soit égale à celle de l'eau, ce qui s'éloigne peu de la réalité, et remplaçons les différents symboles de cette équation par leurs valeurs numériques, nous trouvons que :

135 grammes de poudre ou $0^{lit},135$ dégagent 14 grammes d'azote, soit $11^{lit},20 + 66$ grammes d'acide carbonique, soit $33^{lit},4$; ce qui fait en tout $44^{lit},6$ de gaz permanents.

Si maintenant nous posons la proportion

$$0^{lit},135 : 44^{lit},6 :: 1 \text{ litre de poudre} : x,$$

nous trouvons

$$x = 330.$$

D'où l'on voit que 1 litre de poudre fournit 330 litres de gaz à la température de 0 degré et sous la pression de $0^{m},760$. Si l'on admet maintenant qu'à la haute température développée par la combustion de la poudre le mélange occupe un volume triple, on voit que 1 litre de poudre sera bien près de donner 1000 litres ou 1 mètre cube de gaz. On comprend dès lors les effets balistiques que peut produire un semblable mélange.

§ 551. *Analyse de la poudre.* — On sèche à 100 degrés dans un courant d'air sec un poids connu de poudre dont on détermine ainsi l'humidité.

On prend un autre poids de poudre, on le lessive, puis on évapore les eaux de lavage pour avoir le nitre.

Au moyen du sulfure de carbone ou du sulfure de potassium on enlève le soufre, et l'on a le charbon pour résidu.

CHLORATE DE POTASSE.

§ 552. On obtient ce sel en faisant passer un courant de chlore jusqu'à refus dans une dissolution concentrée de potasse (*fig.* 140). La réaction peut s'expliquer de la manière suivante :

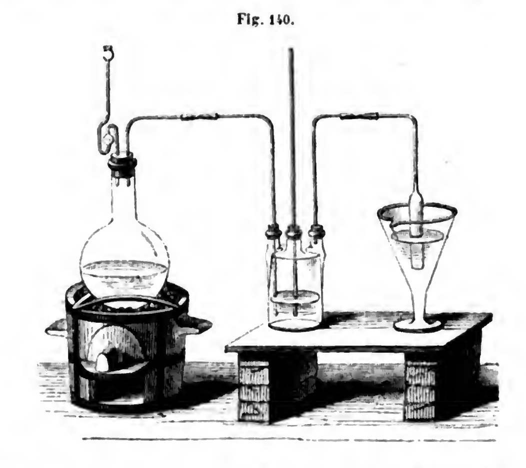
$$6KO + 6Cl = 5KCl + KO, ClO^5.$$

Il cristallise en lames hexagonales d'un aspect nacré. Il ne s'altère pas à l'air. Ce sel est insoluble dans l'alcool.

100 parties d'eau en dissolvent....	3,33	à	0°,0
» »	18,96	à	49,0
»	60,40	à	104,78

Chauffé, il fond à une température d'environ 400 degrés. A une

Fig. 140.



température plus élevée, il se décompose en chlorure de potassium, perchlorate de potasse et oxygène. A une température plus élevée encore, le perchlorate se détruit à son tour en oxygène et chlorure de potassium. Ces décompositions peuvent s'exprimer de la manière suivante :

1re *Phase.* $2(ClO^5, KO) = KCl + ClO^7, KO + 4O,$

2e *Phase.* $ClO^7 KO = KCl + 8O.$

Quand on broie dans un mortier un mélange de chlorate de potasse et de soufre, il détone par portion. La détonation est bien plus vive quand on frappe ce mélange avec un marteau sur une enclume. Un mélange de chlorate de potasse et de sulfure d'antimoine détone avec une très-grande violence, si, après l'avoir enfermé dans du papier, on le frappe avec un marteau.

Les applications du chlorate de potasse sont très-restreintes. On a essayé de faire entrer de petites quantités de ce sel dans la poudre, mais on fut bientôt forcé d'y renoncer en raison des propriétés brisantes qu'il lui communique. On l'emploie dans les laboratoires pour préparer l'oxygène. Il a servi pendant quelque temps à la confection de certains briquets qui étaient très-répandus

et qui étaient basés sur l'action réciproque de l'acide sulfurique et du chlorate de potasse.

On forme une pâte avec 30 parties de chlorate de potasse et de l'eau gommée à laquelle on ajoute 10 parties de fleur de soufre et du benjoin en poudre, du cinabre ou de l'indigo pour colorer le mélange. On trempe l'extrémité de chaque allumette dans cette pâte et on la laisse sécher. En plongeant l'allumette dans de l'acide sulfurique, la pâte prend feu et la combustion se communique à l'allumette.

On l'emploie aujourd'hui pour la fabrication des allumettes à friction. (*Voir* § 129.)

CARACTÈRES DES SELS DE POTASSE.

§ 553. Les sels de potasse se reconnaissent aux caractères suivants :

Ils forment avec l'acide tartrique un précipité blanc de bitartrate de potasse. Pour que l'expérience réussisse, il ne faut pas employer des dissolutions trop étendues.

L'acide hydrofluosilique fait naître dans ces dissolutions un précipité gélatineux qui ne parait pas sensible dans le premier moment.

Avec l'acide perchlorique, on obtient un précipité blanc de perchlorate de potasse.

Une dissolution concentrée de sulfate d'alumine forme avec une dissolution égale et concentrée d'un sel de potasse, un précipité blanc cristallin qui est de l'alun.

Le chlorure de platine donne un précipité jaune qui est un sel double de platine et de potasse ; ce précipité est insoluble dans l'alcool.

Au chalumeau, les sels de potasse colorent en violet l'extrémité de la flamme extérieure. Cette coloration est masquée par la moindre trace de sels de soude.

TRENTE-DEUXIÈME LEÇON.

SODIUM.

Extraction et propriétés du sodium. — Oxydes de sodium. — Chlorure de sodium. — Description sommaire des différents procédés employés pour l'extraction du chlorure de sodium. — Carbonates de soude. — Soude artificielle. — Bicarbonate. — Sesquicarbonate de soude. — Borate de soude. — Silicates de soude. — Verres. — Verre à gobeleterie. — Verre à vitres. — Verre à bouteilles. — Cristal. — Strass. — Émail. — Dévitrification. — Recuit. — Altérations du verre. — Phosphates de soude. — Sulfates de soude. — Azotate de soude. — Caractères des sels de soude.

SODIUM.

§ 554. C'est l'un des métaux que la nature nous offre en plus grande abondance; en effet, on le rencontre, d'une part, à l'état de silicate dans certaines roches, et dans l'eau de la mer à l'état de chlorure de sodium. Ce même chlorure de sodium existe à l'état d'amas considérables dans certaines localités formant des bancs immenses : on lui donne, dans ce cas, le nom de *sel gemme*.

Les procédés de préparation du sodium sont en tous points semblables à ceux que nous avons décrits, dans la leçon précédente, pour l'extraction du potassium; il est cependant moins facile à produire dans le canon de fusil, à cause de la volatilité moins grande de son hydrate. Si l'on a recours au procédé de Brunner, il n'est pas nécessaire d'employer du tartrate de soude; le mélange se prépare en faisant une dissolution de carbonate de soude dans le moins d'eau possible, et y ajoutant le tiers environ de son volume de charbon de bois finement pulvérisé, on en fait une pâte bien homogène que l'on dessèche ensuite. On ajoute au mélange, quand il est bien sec, une certaine quantité de charbon de bois en petits morceaux, afin de rendre la masse poreuse, après quoi on l'introduit dans la bouteille en fer. Le sodium étant plus volatil que le potassium, la température n'a pas besoin d'être portée aussi haut.

§ 555. Le procédé de préparation du sodium a reçu dans ces derniers temps de M. Deville une modification qui permet de retirer d'un poids donné de carbonate de soude une quantité de métal plus considérable. Au lieu d'employer le mélange qui a été indiqué plus haut, il prend du carbonate de soude desséché, auquel il ajoute de la houille réduite en poudre fine, dans la proportion de 45 pour 100 du mélange.

La température nécessaire à la production du sodium n'est pas aussi élevée qu'on se le figure ; une boutelle à mercure peut servir un grand nombre de fois, et n'est nullement altérée par l'opération, si on lui applique le lut que MM. Gay-Lussac et Thenard recommandent dans la préparation du potassium par leur procédé. Le sodium distillant aussi facilement que le potassium, on peut employer l'appareil de MM. Dony et Maresca, avec cette seule modification qu'au lieu d'être ouvert dans toute sa largeur, il est presque entièrement fermé et ne possède qu'une légère ouverture qui permet aux gaz produits de se dégager.

Dans la préparation en grand du sodium, il est essentiel d'employer le charbon en léger excès, et surtout d'y ajouter une matière inerte pour diviser la masse. Cette matière peut être du carbonate de chaux.

Le mélange se fait dans les proportions suivantes :

Carbonate de soude...........	717
Charbon.....................	175
Carbonate de chaux..........	108
	1000

On prend le carbonate de soude desséché, le charbon et la craie pulvérisés, on en fait une pâte sèche avec de l'huile, et l'on calcine dans une bouteille à mercure coupée qui sert de creuset et que l'on bouche convenablement. La matière grise et poreuse qui provient de cette calcination est concassée et introduite dans l'appareil, puis chauffée comme dans la préparation du potassium. En employant un mélange de 1400 grammes de matière, on peut obtenir 400 grammes de sodium brut. Il reste pour résidu, dans la bouteille, de la chaux et du charbon.

Comme le sodium s'altère à l'air et qu'il décompose l'eau même aux plus basses températures en absorbant son oxygène, on est

obligé de le conserver, à la manière du potassium, dans des flacons entièrement remplis d'huile de naphte, composé qui ne contient que de l'hydrogène et du carbone.

§ 556. Le sodium ressemble beaucoup au potassium par ses caractères physiques. Il est d'un blanc éclatant, à reflet métallique; à la température ordinaire, il est mou et très-malléable : on peut le couper très-facilement; sa coupure présente un éclat métallique très-vif, qui ne tarde pas à s'altérer au contact de l'oxygène de l'air, mais moins rapidement que le potassium. Il se ramollit à 50 degrés, à 90 degrés il se liquéfie; à l'état liquide il peut être coulé au contact de l'air sans subir d'altération. On sait que, dans les mêmes circonstances, le potassium s'oxyde très-rapidement. Il bout à la chaleur rouge, et se volatilise à une température moins élevée que le potassium.

Mis en contact avec l'eau, il s'oxyde très-rapidement, mais la température dégagée n'est pas suffisante pour enflammer l'hydrogène mis en liberté. On peut néanmoins produire son inflammation en empêchant le globule fondu de se mouvoir à la surface de l'eau; pour cela, il suffit de le placer sur une solution épaisse de gomme dans l'eau ou sur des doubles de papier joseph humide percés, en leur centre, d'un trou dans lequel on verse de l'eau.

La densité du sodium est plus grande que celle du potassium; elle est égale à 0,972.

§ 557. On connaît deux combinaisons formées par le sodium avec l'oxygène : ces deux combinaisons correspondent à celles du potassium, et se préparent de la même manière; elles sont représentées de la manière suivante :

$$\text{Protoxyde de sodium} = NaO, \quad \text{peroxyde} = NaO^3.$$

L'*hydrate de soude* s'obtient, à la manière de l'hydrate de potasse, en traitant le carbonate de soude par la chaux. On reconnaît aux mêmes caractères que l'opération est terminée. La combinaison, amenée sous forme solide par l'évaporation et la fusion, présente le même aspect que l'hydrate de potasse. Cet hydrate possède une propriété qui peut permettre néanmoins de le distinguer de l'hydrate de potasse; exposé à l'air, il en attire l'humidité et tombe en déliquescence, mais ensuite il absorbe l'acide carbonique de l'air et passe à l'état de carbonate de soude qui

s'effleurit. La potasse, dans les mêmes circonstances, reste toujours liquide, parce que le carbonate de potasse qui se produit est lui-même déliquescent.

§ 558. Le sodium forme avec le chlore, le brome, l'iode, le cyanogène, etc., une série de combinaisons dont une seule présente de l'importance, c'est le chlorure de sodium.

CHLORURE DE SODIUM.

§ 559. Le chlorure de sodium cristallise en cubes comme le chlorure de potassium. Il est anhydre, et les cristaux sont très-petits quand il se dépose d'une dissolution chaude; ils sont plus volumineux lorsqu'il se sépare par l'évaporation spontanée. Lorsqu'il cristallise d'une dissolution refroidie jusqu'à — 12 degrés, il retient de l'eau de cristallisation et affecte la forme de prismes; les cristaux ont alors pour formule

$$NaCl + 4HO.$$

Soumis à l'action de la chaleur rouge, le sel décrépite d'abord et fond ensuite sans éprouver de décomposition.

La solubilité de ce sel dans l'eau croît faiblement avec la température. Sa courbe de solubilité est représentée par une ligne droite très-peu inclinée sur l'axe des températures.

100 parties d'eau dissolvent...		35,8 de sel à		13°,0
»	»	35,9	»	16,0
»	»	37,1	»	59,9
»	»	40,4	»	109,0

Le chlorure de sodium ne s'altère pas à l'air dans les circonstances ordinaires, mais il est déliquescent quand l'hygromètre marque plus de 86 degrés. Le sel du commerce est presque toujours humide : cela tient à ce qu'il renferme du chlorure de magnésium, et un peu de chlorure de calcium, sels très-déliquescents.

§ 560. Le chlorure de sodium existe en très-grande abondance dans la nature; on le retire des eaux de la mer, et c'est à cette origine qu'il doit son nom de *sel marin*. On le rencontre encore dans le sein de la terre, où il constitue des amas considérables connus sous le nom de *sel gemme*.

L'eau de la mer contient en moyenne :

Chlorure de sodium..................	2,50
Chlorure de magnésium..............	0,35
Sulfate de magnésie.................	0,58
Carbonates de chaux et de magnésie..	0,02
Sulfate de chaux....................	0,01
Eau...............................	96,54
	100,00

Elle renferme, en outre, de très-faibles proportions de bromures et d'iodures.

On emploie deux procédés distincts pour extraire le chlorure de sodium des eaux de la mer. Le premier consiste à soumettre ces eaux à l'évaporation spontanée; le second, qui n'est employé que dans les contrées septentrionales, consiste à abandonner ces mêmes eaux à une basse température qui sépare une partie de l'eau à l'état de glace, et laisse une dissolution suffisamment concentrée pour permettre de l'évaporer avantageusement par le feu.

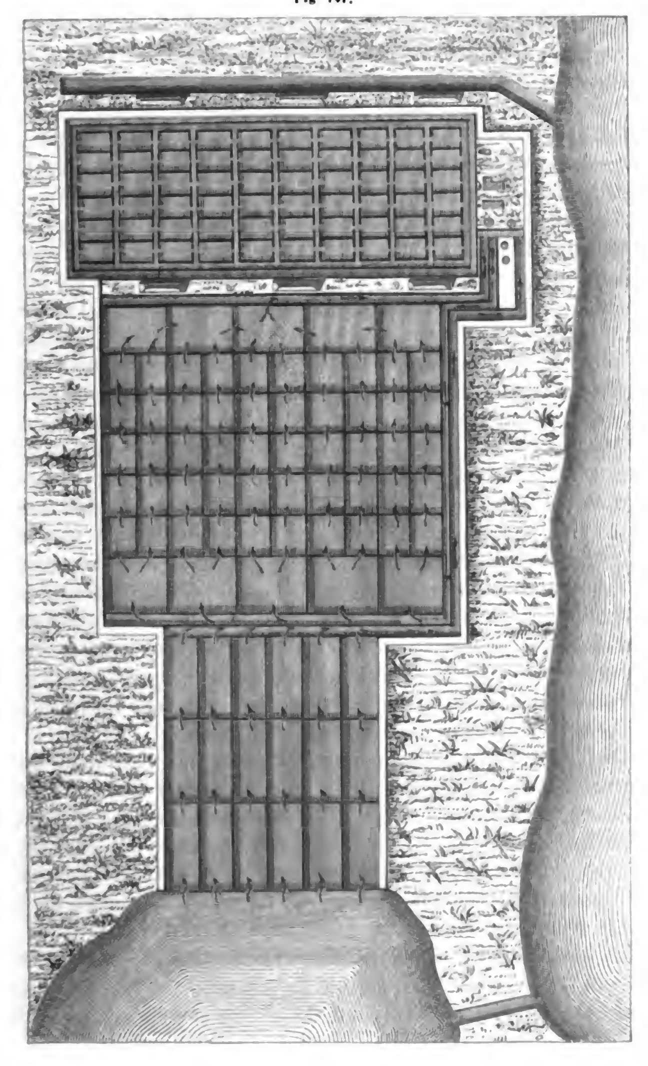
Nous ne décrirons ici que le premier procédé, qui est le plus employé en France, sur les côtes de l'Océan et de la Méditerranée.

§ 561. On fait arriver l'eau de la mer, soit à l'aide de pentes, soit en mettant à profit les marées, dans de vastes bassins appelés *marais salants* (*fig.* 141), qui sont creusés dans le sol et rendus imperméables par une couche d'argile. Ces bassins, très-peu profonds, sont divisés en petits compartiments correspondant les uns dans les autres, et disposés de manière à permettre au liquide de s'écouler très-lentement, à l'aide d'une pente convenablement ménagée, et de se rendre dans des bassins plus petits où l'évaporation s'effectue d'une manière assez rapide. Ces eaux, qui, en se concentrant, ont laissé déposer une partie des sels insolubles qu'elles contenaient, se rendent dans un réservoir, d'où elles sont extraites à l'aide de pompes qui les amènent dans de nouveaux bassins d'évaporation, où elles laissent déposer le sel marin. L'opération continue pendant plusieurs mois, tant que dure la belle saison.

On réunit en tas le sel obtenu pour le laisser égoutter; en cet état il est suffisamment pur pour qu'on puisse le livrer au com-

merce. Il renferme cependant encore des substances étrangères,

Fig 141.



les unes solubles, les autres insolubles, dont on le débarrasse en le soumettant à une nouvelle cristallisation.

Les eaux d'où s'est déposé le chlorure de sodium et qu'on désigne sous le nom d'*eaux mères des marais salants*, renferment plusieurs produits utiles dont l'extraction présente un intérêt considérable.

Ces eaux, soumises à l'évaporation, laissent déposer d'abord un mélange de chlorure de sodium et de sulfate de magnésie, puis un sulfate double de potasse et de magnésie, un chlorure double de potassium et de magnésium, et finalement du chlore de magnésium.

En traitant le premier dépôt d'une manière convenable, on pourrait facilement en retirer du sulfate de magnésie, mais il est préférable de dissoudre ce mélange dans de l'eau chargée de sel marin, et d'exposer cette dissolution à la plus basse température possible. Le sulfate de soude étant de tous les sels qui peuvent se former le moins soluble à cette température, surtout en présence du chlorure de sodium, il en résulte une double décomposition qui donne naissance à ce sel, tandis qu'il reste du chlorure de magnésium dans les eaux mères. Or, le sulfate de soude étant beaucoup plus soluble dans l'eau chargée de chlorure de magnésium que dans l'eau pure, et cette solubilité s'accroissant notablement avec la température, il est évident que si on laissait la liqueur se réchauffer, la majeure partie du sulfate de soude déposé se redissoudrait. Le sulfate de soude étant, au contraire, moins soluble dans l'eau chargée de chlorure de sodium que dans l'eau pure, on conçoit qu'il est important d'ajouter au mélange primitif de chlorure de sodium et de sulfate magnésien un excès de sel marin, afin de convertir la plus grande partie de ce sel en sulfate de soude.

Ceci posé, on extraira du sulfate de soude de l'eau mère des marais salants en l'amenant dans des bassins glaisés et utilisant les froids de l'hiver pour produire la décomposition. Dès que le dépôt de sulfate de soude s'est formé, on l'enlève, on le fait égoutter, puis on le dessèche dans des fours à réverbère. On l'utilise alors, soit pour la fabrication du verre, soit pour la fabrication de la soude artificielle.

Le mélange salin d'où s'est séparé le sulfate de soude laisse bientôt déposer un sulfate double de potasse et de magnésie. Le dédoublement de ce sel en sulfate de potasse et sulfate magnésien

n'est pas facile à réaliser en grand, mais on peut l'employer avec avantage, soit pour préparer de l'alun, soit pour obtenir du carbonate de potasse, en employant une méthode calquée sur celle que nous décrirons plus bas pour la préparation de la soude artificielle.

§ 562. Le sel gemme forme dans la terre des amas plus ou moins considérables. Quelquefois le sel est pur, et l'exploitation se fait comme pour la houille; on n'a plus qu'à le réduire en poudre dans des moulins pour le livrer au commerce. Les mines les plus remarquables sont celles de Wieliczka en Pologne, et de Cardona en Espagne. On rencontre à Wieliczka une espèce de sel gemme qui, en se dissolvant dans l'eau, fait entendre des décrépitations. Ces décrépitations sont dues au dégagement d'une petite quantité de gaz renfermé dans le sel sous une forte pression; lorsque, par la dissolution, la paroi qui ferme les cavités enfermant le gaz s'est suffisamment amincie, celui-ci la fait éclater avec bruit. Le gaz qui se dégage est de l'hydrogène protocarboné.

Lorsque le banc de sel gemme est impur, on l'extrait par voie de dissolution au sein même de la mine. On perce, à cet effet, un trou de sonde, que l'on fait arriver au milieu de la masse. On descend dans ce trou des tuyaux assemblés à vis, dont l'extrémité, qui est en contact avec le sel, est terminée en pomme d'arrosoir; on descend dans ces tuyaux les conduits d'une pompe aspirante. Ces trous de sonde sont forés dans le voisinage d'une source, dont l'eau peut être facilement détournée pour se rendre dans un bassin creusé auprès du trou de sondage. On fait arriver l'eau dans le trou, et quand elle y a séjourné un temps assez long pour être suffisamment saturée, on l'en retire avec la pompe pour la soumettre ensuite à l'évaporation. Les eaux salées sont presque pures, et contiennent 27 pour 100 de sel lorsqu'elles sont complétement saturées.

§ 563. Il existe dans quelques contrées des sources d'eau salée, mais ces dissolutions sont ordinairement trop peu concentrées pour qu'on puisse, avec avantage, les évaporer au moyen du feu.

Pour retirer économiquement le sel de ces eaux, on construit de grandes murailles en charpente, dont l'intervalle est rempli de fagots d'épines (*fig.* 142).

Ces murailles sont surmontées d'un réservoir d'où le liquide, en

coulant à travers les fagots, se divise, abandonnant par cette éva-



Fig. 142.

poration rapide une partie de son eau. On répète ainsi l'opération jusqu'à quatre ou cinq fois, en remontant chaque fois le liquide à l'aide d'une pompe dans le bassin supérieur, après quoi il est suffisamment concentré pour être évaporé par le feu. La rapide concentration du liquide dépend donc de l'état de l'atmosphère : aussi s'arrange-t-on de façon à exposer une des faces les plus grandes de la muraille à l'action du vent qui règne le plus ordinairement dans la contrée.

§ 564. Le chlorure de sodium, en se dissolvant dans un poids

d'eau quadruple du sien, détermine un abaissement de température assez sensible. La dissolution de 1 partie de sel dans 4 parties d'eau produit un refroidissement de 1°,9; dans les mêmes circonstances, le chlorure de potassium produit un froid de — 11°,4. Gay-Lussac, en partant de ce fait, a proposé le moyen suivant pour faire l'analyse approchée d'un mélange de chlorure de sodium et de chlorure de potassium.

Pour cela, on pèse 400 grammes d'eau et 100 grammes du mélange à analyser. On note la température de l'eau, puis on dissout rapidement le mélange salin et l'on observe la température de la dissolution; la différence entre la température initiale et la température finale indique l'abaissement produit.

Cela posé; soit x le poids du chlorure de potassium, $100 - x$ sera le poids du chlorure de sodium. Soit δ l'abaissement de température totale, ou la somme des refroidissements produits par la dissolution de chacun des chlorures. On obtiendra la valeur de x par la résolution de l'équation

$$\frac{x \times 11,4}{100} + \frac{(100 - x)\,1^{\circ},9}{100} = \delta.$$

Cette méthode d'analyse donne des résultats à 0,01 près.

§ 565. Le sodium forme avec le brome, l'iode et le soufre des combinaisons assez nombreuses qui correspondent exactement à celles du potassium.

CARBONATES DE SOUDE.

§ 566. Le *carbonate neutre de soude* peut s'obtenir à l'aide de plusieurs procédés. On s'est servi pendant longtemps du mode de préparation qui consiste à lessiver les cendres de certains végétaux qui croissent sur les bords de la mer. Ces végétaux, renfermant des sels de soude formés par des acides organiques, laissent une cendre contenant une proportion plus ou moins notable de carbonate.

Ces plantes marines sont loin de fournir toutes une cendre également riche en carbonate de soude; ainsi, tandis que la barille qui croît en abondance sur les côtes d'Espagne fournit une cendre très-riche en carbonate de soude, les varechs qui croissent sur les côtes de Normandie n'en donnent que des proportions très-faibles.

C'est pour cette raison que, lors du blocus continental, on dut chercher des moyens de produire artificiellement cette substance d'une manière économique.

Le procédé imaginé à cette époque, que l'on emploie encore aujourd'hui et qui est dû à Leblanc, est fondé sur la transformation du chlorure de sodium en sulfate de soude, et sur la conversion ultérieure de ce sel en carbonate. Si l'on chauffe du sulfate de soude avec du carbonate de chaux, il se produit à une haute température du carbonate de soude et du sulfate de chaux; mais quand on reprend la masse par l'eau, la réaction inverse se produit, et bientôt il se reforme du sulfate de soude et du carbonate de chaux. On peut parer à cet inconvénient en ajoutant au mélange une quantité de charbon convenable : on donne naissance alors à du carbonate de soude et à un oxysulfure de calcium insoluble dans l'eau et inattaquable par ce liquide à la température ordinaire. On peut expliquer la réaction de la manière suivante :

$$2(SO^3, NaO) + 3(CO^2, CaO) + 9C$$
$$= 2(CO^2, NaO) + 2CaS, CaO + 10CO^2.$$

Il est important d'employer un excès de craie dans cette réaction, autrement il ne se produirait que du sulfure de calcium, substance soluble dans l'eau, qui, réagissant sur le carbonate de soude, reformerait du carbonate de chaux en produisant une quantité proportionnelle de sulfure de sodium.

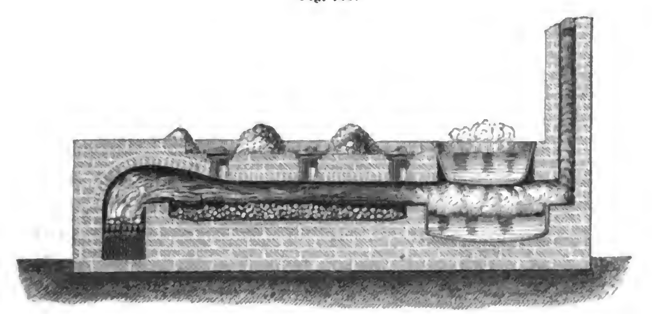
Les meilleures proportions pour obtenir le carbonate de soude sont les suivantes; on fait un mélange de :

Sulfate de soude anhydre...	1000 parties,
Carbonate de chaux........	1040 parties,
Charbon en poudre........	530 parties.

Le mélange (*fig.* 143) est placé sur la sole d'un four à réverbère et chauffé au rouge; lorsque la masse est devenue pâteuse, on l'agite avec un ringard. Il se dégage de l'oxyde de carbone qui brûle à la surface, et quand la combustion du gaz cesse, ce que l'on reconnaît à la disparition des petites flammèches bleues qui s'échappent de la masse, on retire la matière du four : lorsqu'elle est complétement refroidie, on la pulvérise sous des meules; puis on la traite par l'eau froide, qui dissout seulement le carbonate de

soude. Les eaux provenant de ce lessivage étant soumises à l'évaporation, abandonnent le sel sous forme de cristaux.

Fig. 148.



Ce sel, à l'état cristallisé, présente la composition suivante :

$$CO^2, NaO + 10HO.$$

Il s'effleurit promptement quand on l'expose au contact de l'air; chauffé, il éprouve d'abord la fusion aqueuse, puis se dessèche et fond à une température rouge.

§ 567. Le *bicarbonate de soude* se prépare en faisant arriver un courant d'acide carbonique dans des caisses en bois contenant du carbonate de soude cristallisé. Les cristaux perdent une partie de leur eau de cristallisation, absorbent de l'acide carbonique et se transforment en masses blanches et poreuses. On utilise pour cette préparation l'acide carbonique qui se dégage des cuves en fermentation. Le bicarbonate de soude existe en grande quantité dans les eaux de Vichy. Il est employé en médecine pour la préparation des pastilles digestives de Darcet.

Ce sel cristallisé a pour formule

$$2CO^2, NaO + HO.$$

Soumis à l'action de la chaleur, il perd la moitié de son acide et repasse à l'état de carbonate neutre.

§ 568. Le *sesquicarbonate de soude*, plus connu généralement sous le nom de *natron*, se rencontre dans l'Inde, l'Amérique, et plus particulièrement dans quelques lacs d'Égypte; il se trouve à

la surface du sol et constitue des masses cristallines effleuries qui présentent quelquefois une très-grande dureté. On admet que la formation de ce sel est due à l'action prolongée du chlorure de sodium sur le carbonate de chaux.

BORATE DE SOUDE.

§ 569. Le borate de soude, anciennement connu sous le nom de *borax* ou de *tinkal,* se rencontre dans un grand nombre de localités; on le trouve dans certains lacs de l'Inde, ainsi que dans les mines de Viquintizoa et d'Escapa au Pérou. A l'état naturel, il n'est pas pur; ses cristaux présentent ordinairement une coloration jaune ou verdâtre qui est due à la présence d'une matière grasse. Sous cet état, il porte le nom de *tinkal,* ou *borax brut.* On le purifie en le réduisant en poudre fine et en le lessivant avec une solution de soude marquant 5 degrés de l'aréomètre de Beaumé ou en l'agitant avec de la chaux éteinte. De cette manière, on enlève la matière grasse qui forme un savon, soit avec la soude, soit avec la chaux.

Après cette première opération, on dissout le borax dans l'eau bouillante; on ajoute à la dissolution 12 pour 100 de carbonate de soude, on concentre la liqueur jusqu'à ce qu'elle marque 20 degrés Beaumé et on la place dans des cônes renversés doublés de plomb; par un refroidissement lent on obtient des cristaux volumineux bien nets et incolores.

Aujourd'hui, la plus grande partie du borax consommé en France se prépare de toutes pièces en combinant l'acide borique des lacs de Toscane avec la soude artificielle.

Cent kilogrammes d'acide borique de Toscane produisent 140 kilogrammes de borax susceptible d'être livré au commerce.

§ 570. Le borate de soude possède une faible saveur alcaline; il verdit légèrement le sirop de violette; exposé à l'air, il s'effleurit à la surface. Soumis à l'action de la chaleur, il éprouve la fusion aqueuse, se boursoufle, se dessèche et fond à la température rouge. La matière fondue donne, par le refroidissement, une masse incolore et transparente dont la densité est représentée par 2,36.

A une haute température il facilite la fusion des oxydes métalliques et les vitrifie pour la plupart; il prend alors des colorations qui sont particulières aux oxydes employés. C'est ainsi que l'oxyde

de manganèse le colore en violet, l'oxyde de fer en vert bouteille, l'oxyde de chrome en vert émeraude, l'oxyde de cobalt en bleu, etc. On emploie souvent ces caractères dans l'analyse pour reconnaître la présence de certains oxydes métalliques. A cet effet, on plie l'extrémité d'un fil de platine, de manière à lui donner la forme d'un crochet; on mouille ce dernier, puis on le plonge dans du borax réduit en poudre. Après y avoir fait adhérer de la sorte une certaine quantité de cette substance, on chauffe avec le dard du chalumeau; bientôt le borax fond et prend la forme d'un globule qui reste suspendu à la courbure du crochet. En trempant ce globule dans le liquide ou dans la matière en poudre qui contient l'oxyde à reconnaître, puis projetant de nouveau le dard du chalumeau, la perle prend une coloration qui permet de reconnaître la nature de l'oxyde.

Le borax qui se dépose d'une dissolution à la température ordinaire, cristallise en prismes et retient 10 équivalents d'eau; si la température de la dissolution est supérieure à 60 degrés, les cristaux qui se séparent affectent alors la forme octaédrique, et ils ne renferment plus que 5 équivalents d'eau.

La densité du borax octaédrique est plus grande que celle du borax prismatique. La dureté des cristaux est aussi plus considérable.

§ 571. Le borax est employé dans les arts pour faire les soudures métalliques. A cet effet, on met le borax en poudre avec la soudure sur les pièces à souder, et l'on chauffe au rouge; à cette température, le borax fondu recouvre le métal, dissout l'oxyde formé et préserve le métal d'une nouvelle oxydation, en même temps qu'il permet à la soudure de se fixer.

Dans le commerce, où l'on consomme de très-grandes quantités de borax, on est obligé de le soumettre à des essais afin d'en connaître la valeur. Le procédé dont on fait usage est calqué sur celui que nous avons décrit pour l'essai des potasses du commerce.

SILICATES DE SOUDE.

§ 572. La silice forme avec la soude des combinaisons très-nombreuses dont les propriétés varient d'une manière très-notable avec les proportions des matières employées. Les silicates simples formés par la soude et la potasse ne présentent qu'un intérêt mé-

diocre; il n'en est plus de même des composés que forment ces substances avec les silicates terreux, composés qui jouissent de propriétés toutes spéciales, et qu'on désigne sous le nom de *verres*.

On donne, en effet, dans les arts le nom de *verre* à des combinaisons dans lesquelles la silice est unie à plusieurs bases alcalines et terreuses, formant une masse transparente, molle à une température élevée, se laissant facilement façonner par le soufflage, et susceptible de prendre une coloration quelconque sous l'influence de certains oxydes métalliques. Ces silicates sont solides à la température ordinaire et insolubles dans l'eau.

Les silicates simples ne sauraient servir à former des verres; en effet, ceux qui sont à base d'alcali, potasse ou soude, exigeraient une trop forte proportion de silice pour être inattaquables par l'eau, et, dans ce cas, la matière n'entre plus en fusion qu'aux plus violents feux de forge. Les silicates terreux sont inattaquables, il est vrai, par l'eau, mais ils exigent pour fondre des températures élevées, ils ont, en outre, l'inconvénient de présenter une certaine tendance à la cristallisation.

Lorsque, au contraire, on associe des silicates terreux et des silicates alcalins, on obtient des composés dont le point de fusion est souvent inférieur à celui du silicate le plus fusible, et qui sont dépourvus, en outre, de la propriété de cristalliser. En combinant des silicates alcalins avec des silicates terreux, on peut donc obtenir des produits assez fusibles pour qu'on puisse les travailler par soufflage, et qui contiennent assez de silice pour résister non-seulement à l'action de l'eau, mais à celle des acides.

Les verres peuvent être divisés en trois classes bien distinctes, savoir :

1°. Les verres incolores ordinaires, à base de chaux et de potasse ou de soude;

2°. Les verres colorés communs, ou verres à bouteilles, à base de chaux, d'oxyde de fer, d'alumine, de potasse ou de soude;

3°. Le cristal, qui ne diffère du verre incolore ordinaire que parce que la chaux s'y trouve remplacée par de l'oxyde de plomb.

VERRES INCOLORES.

§ 573. Ces verres sont indifféremment à base de potasse et de chaux, ou de soude et de chaux. On donne, en général, la préférence à l'une ou l'autre base, suivant sa valeur vénale sur le lieu même où l'on opère la fabrication; mais les produits obtenus ne possèdent pas les mêmes qualités suivant qu'on les prépare avec la potasse ou la soude. La soude donne des verres plus fusibles et plus faciles à travailler, mais qui ont toujours une teinte verdâtre très-prononcée si on les examine sur une grande épaisseur; tel est le cas qui se présente lorsqu'on regarde la tranche des carreaux de vitres.

En Bohême, on fabrique de très-beaux verres blancs à base de potasse et de chaux, et pour cela on apporte le plus grand soin au choix et à la pureté des différentes substances qui doivent servir à la fabrication. On emploie, à cet effet, du carbonate de potasse raffiné. La chaux s'obtient par la calcination d'un calcaire très-pur. Quant à la silice, c'est du quartz hyalin qu'on trouve en abondance sous la forme de cailloux roulés. Les verres que l'on obtient sont remarquables par leur légèreté, leur transparence et leur inaltérabilité.

On fait varier les proportions de silice et de base suivant les usages auxquels on veut appliquer le verre. Dans la gobeleterie, le rapport de l'oxygène de la silice est à celui des bases comme 4 : 1. Lorsque le verre a besoin d'une grande fusibilité, comme dans la fabrication des glaces, le rapport est 1 : 1. On force la proportion de silice suivant que l'on veut obtenir des verres plus durs et peu fusibles. Tel est le cas des tubes employés en chimie pour les analyses organiques.

En France, dans la fabrication du verre blanc de première qualité, on emploie du sable quartzeux blanc, de la soude préparée artificiellement et de la chaux vive délitée. La proportion de l'oxygène de l'acide silicique est à celui des bases réunies comme 4 : 1.

Ces proportions peuvent varier suivant que l'on veut obtenir un verre plus ou moins fusible.

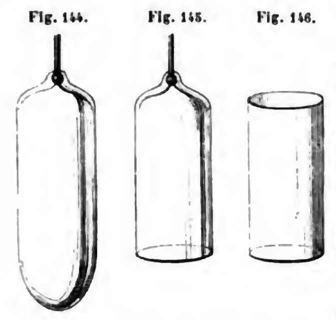
Dans la fabrication des verres de qualité inférieure, on remplace le carbonate de soude par du sulfate auquel on ajoute une petite quantité de charbon dans la proportion de 1 partie pour

12 à 14 de sulfate de soude. Le charbon sert, dans ce cas, à faciliter la décomposition, en lui permettant de s'effectuer à une température moins élevée.

§ 574. Quelle que soit la nature du verre qu'on se propose de fabriquer, on procède de la manière suivante. Les matières, étant bien mélangées, sont soumises à une première calcination dans un four : cette calcination, qu'on appelle *fritte*, a pour but de déterminer un commencement de combinaison; on les introduit ensuite dans un creuset placé au milieu du four, convenablement disposé, et dont on élève graduellement la température jusqu'au rouge vif. On chauffe donc fortement la matière fondue, de manière à la rendre bien liquide et à permettre aux bulles d'air, renfermées dans la masse, de se rendre à la surface en même temps que les substances étrangères qui sont contenues dans les matières employées. Ces matières sont enlevées avec une cuiller en fer, et lorsque le verre est suffisamment affiné, on laisse la température s'abaisser de manière à lui donner une consistance pâteuse qui permet de l'employer à la confection des différents objets. On ajoute souvent au mélange des matières qui servent à fabriquer le verre une petite quantité d'acide arsénieux. Cette substance, qui se volatilise entièrement pendant le travail du verre et produit par suite une agitation continuelle dans la masse, tend à rendre le mélange fondu plus homogène, et facilite ainsi l'affinage du verre.

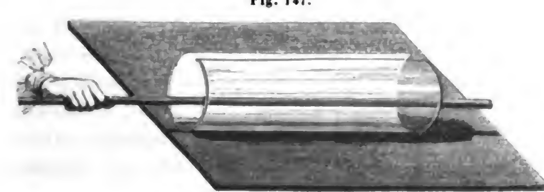
Le travail du verre peut s'exécuter par deux procédés distincts : l'un est le soufflage, l'autre est le moulage. S'agit-il, par exemple, de fabriquer les carreaux de verre, l'ouvrier commence par cueillir à l'extrémité de sa canne, long tube de fer ouvert aux deux bouts, une certaine quantité de verre qu'il souffle, en ayant soin de la tourner sans cesse. Il la plonge bientôt après dans le creuset pour cueillir une nouvelle proportion de verre qu'il souffle en tournant comme précédemment, afin de donner au verre la forme d'une boule de 3 à 4 décimètres de diamètre. Lorsque la pièce a acquis ces dimensions, tantôt il relève rapidement la canne au-dessus de sa tête en y insufflant de l'air, tantôt il la ramène en bas en lui imprimant un mouvement de balancement. Il est de toute nécessité que l'ouvrier maintienne constamment la pièce qu'il façonne dans un mouvement convenable, afin de lui conserver sa forme circulaire et de l'empêcher de se déformer par affaissement. Il est rare qu'il puisse

la terminer en une seule fois : de là la nécessité de la réchauffer, ce qu'il faut faire avec intelligence pour empêcher la dévitrification. Lorsque l'opération du soufflage est terminée, la pièce possédant la forme que représente la *fig.* 144, l'ouvrier en échauffe l'extrémité de manière à la ramollir, puis il souffle avec violence afin d'y faire


Fig. 144. Fig. 145. Fig. 146.

une ouverture. Pour détacher les deux extrémités de la pièce et se procurer un véritable cylindre, l'ouvrier prend dans le creuset une goutte de verre fondu qu'il tire en fils et qu'il enroule aux deux extrémités de la pièce; la séparation se fait alors de la manière la plus nette (*fig.* 145 et 146). Il n'y a plus qu'à ouvrir ce cylindre suivant une de ses arêtes, puis à le rabattre (*fig.* 147), en le réchauffant suffisamment, pour obtenir des plaques de verre d'une assez grande étendue, qu'on peut découper ensuite pour en faire des vitres de dimensions convenables.


Fig. 147.



S'agit-il maintenant de fabriquer une glace, on coule le verre en fusion sur une table de bronze convenablement dressée, puis on l'unit avec un rouleau, de manière à rendre les deux faces opposées bien parallèles. La glace refroidie est soumise ensuite à l'opération du recuit, afin qu'elle puisse résister aux changements de température. Enfin on procède au polissage.

VERRE A BOUTEILLES.

§ 575. Les matières qui sont employées à la confection des bouteilles, sont ordinairement de peu de valeur, et ne nécessitent

pas, comme dans la préparation du verre blanc, l'emploi de matières choisies.

Le verre à bouteilles est moins riche en silice. L'oxygène de l'acide silicique est le double ou le triple de celui des bases réunies.

Nous allons faire connaître la composition d'un mélange employé pour cette fabrication.

Sable ocreux..................	100
Soude de varech	40 à 60
Cendres non lessivées.........	30 à 40
Cendres lessivées.............	150 à 180
Argile ocreuse	80 à 100
Calcin	100 à 150

On donne le nom de *calcin* à des fragments de bouteilles ou de tout autre verre.

Les bouteilles sont souvent colorées par du protoxyde de fer, quelquefois elles le sont par un mélange de sesquioxyde de fer et de manganèse.

Les bouteilles s'obtiennent par soufflage. A cet effet, l'ouvrier cueille à l'extrémité de sa canne une certaine quantité de verre pâteux, puis il souffle progressivement pour gonfler le verre et lui donner la forme d'une poire (*fig.* 148); après quoi il rentre la pièce dans le four pour la réchauffer. Lorsqu'elle a atteint le degré de ramollissement convenable, il la souffle une seconde fois en l'introduisant dans un moule conique en bronze qui lui donne la forme et les dimensions convenables. Lorsque la bouteille est bien formée, le souffleur la retire du moule et, à l'aide d'un petit instrument rectangulaire en tôle dont il appuie l'un des angles au centre de la base de la bouteille pendant qu'il la tourne avec la canne, il donne naissance au cul de la bouteille qui présente alors l'aspect de la *fig.* 149.

Fig. 148. Fig. 149.



Fig. 150.



La bouteille étant ainsi préparée, l'ouvrier la retourne, l'attache

à la canne par son fond, puis il puise dans le creuset du verre qu'il allonge en filet et qu'il tourne à l'extrémité de la partie ouverte du col pour en former le goulot, ainsi que le représente la *fig.* 150.

CRISTAL.

§ 576. Le cristal est un silicate double de potasse et d'oxyde de plomb. Le rapport de l'oxygène des bases est à celui de l'acide silicique comme 1 est à 7 ou comme 1 est à 9; lorsque la proportion d'oxyde de plomb est plus élevée, le cristal possède une plus grande densité et des pouvoirs réfringents et dispersifs plus considérables.

On apporte beaucoup de soin à la préparation du mélange, toutes les substances doivent être dans le plus grand état de pureté.

Les proportions le plus généralement employées sont :

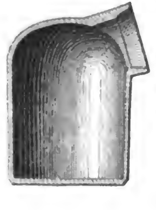
Sable pur....................	300 parties,
Minium......................	200 parties,
Carbonate de potasse purifié....	100 parties.

On fabrique encore deux autres variétés de verres qui sont employées pour les instruments d'optique; ces verres portent le nom de *crown-glass*, et de *flint-glass*. Le premier est un verre ordinaire à base de chaux, le second est un véritable cristal. Il est important que ces verres soient incolores et présentent une homogénéité parfaite.

§ 577. On emploie pour la fabrication du cristal du sable très-fin et très-pur. Le carbonate de potasse est soumis à un raffinage préalable. Enfin, on ne saurait employer de litharge, qui renferme toujours des parcelles de plomb; et, de plus, cet oxyde fût-il chimiquement pur, il faudrait encore éviter son emploi, celui-ci pouvant être partiellement réduit par les gaz carburés ou les poussières charbonneuses qui pourraient s'introduire dans le creuset. L'emploi du minium évite tous ces incon-

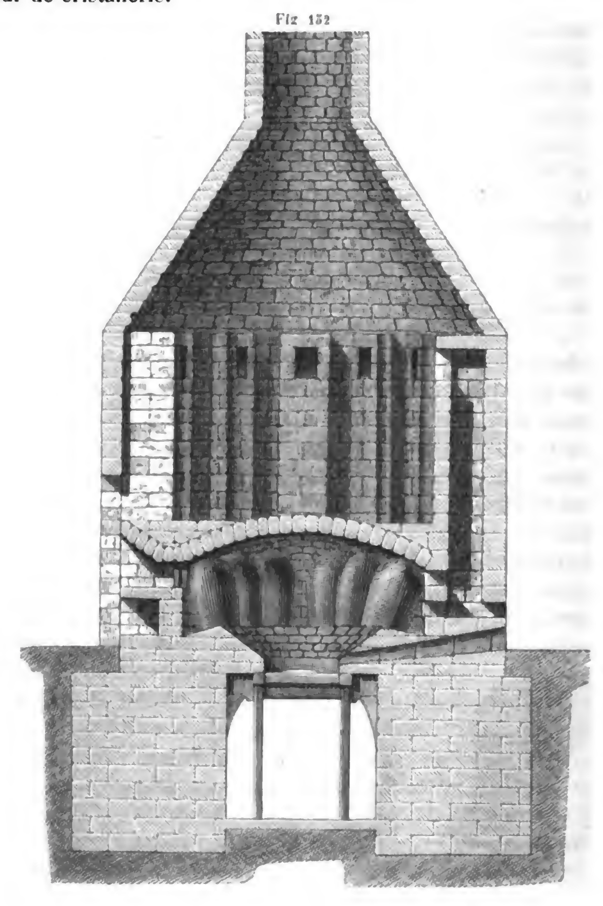
Fig. 151.





vénients, cet oxyde étant, d'une part, exempt de plomb métallique et pouvant, par l'excès d'oxygène qu'il renferme, brûler les substances réductrices qui pourraient avoir accès dans le creuset. De plus, on doit se servir de *creusets couverts* ou *à moufle*, dont l'ouverture est placée en face de l'ouvreau du four. La *fig.* 151 représente un de ces moufles; la *fig.* 152 donne une idée d'un four de cristallerie.

Fig 152



Le *strass* est une variété de cristal coloré par divers oxydes métalliques; cette variété, dont on fait usage pour imiter les pierres précieuses artificielles, demande les plus grands soins pour sa préparation.

La fabrication de ces pierres gemmes artificielles a acquis en France un grand degré de perfection. L'imitation est souvent tellement parfaite, qu'à la dureté près on pourrait les confondre avec les pierres naturelles.

En ajoutant au cristal certains oxydes, et notamment de l'acide stannique, on le rend opaque; on obtient alors ce qu'on appelle l'*émail*.

Si l'on introduit dans cette pâte des oxydes convenables, on obtient des *émaux colorés*.

§ 378. Les verres à plusieurs bases peuvent éprouver diverses altérations quand ils sont fondus et refroidis lentement. La silice se partage alors entre les bases et forme des composés définis qui cristallisent; les propriétés du verre se trouvent, dans ce cas, complétement modifiées.

Ce phénomène se présente sur toutes les espèces de verres, mais plus particulièrement sur les verres à bases terreuses. Ceci explique pourquoi, dans la fabrication des bouteilles, l'ouvrier évite avec tant de soin de réchauffer plusieurs fois la masse de verre qu'il veut façonner.

Ce phénomène, dont la découverte est due à Réaumur, est connu sous le nom de *dévitrification* du verre. On a fait dans ces dernières années quelques tentatives pour utiliser cette propriété curieuse à la fabrication d'objets capables de remplacer la porcelaine. A cet effet, il suffit de chauffer au milieu d'une masse de sable l'objet qu'on en a préalablement rempli pour s'opposer à sa déformation.

La dévitrification du verre peut s'opérer fréquemment sans perte de poids; l'analyse a appris que dans d'autres cas, au contraire, le verre dévitrifié contient une moindre proportion de potasse ou de soude.

Les changements chimiques qu'on observe dans la dévitrification du verre à bouteilles consistent donc :

1°. Dans la perte d'une partie de la potasse ou de la soude;

2°. Dans la formation d'un ou plusieurs silicates définis susceptibles de cristalliser.

En résumé, la dévitrification est une cristallisation du verre due à la formation de composés définis infusibles à la température existante au moment de la dévitrification. Tantôt cette infusibilité s'obtient par la volatilisation d'une portion de la base alcaline, tantôt par un simple partage, celle-ci passant alors dans la portion du verre qui conserve l'état vitreux.

L'analyse suivante, faite sur du verre dont une portion avait été dévitrifiée, prouve que c'est à la première cause qu'il faut rapporter le phénomène.

	Verre transparent.	Même verre dévitrifié.
Silice	64,7	68,2
Alumine	3,5	4,9
Chaux	12,0	12,0
Soude	19,8	14,9
	100,0	100,0

§ 579. Quand le verre a été chauffé au point de se ramollir et qu'il est soumis à un refroidissement brusque, il devient très-cassant. Cette propriété s'observe surtout dans les *larmes bataviques*.

On appelle ainsi des gouttes de verre présentant la forme de larmes qu'on obtient en laissant tomber dans l'eau froide des gouttes de verre liquide, celles-ci s'allongent alors en une queue mince qui se refroidit la première. On conçoit que la matière s'étant refroidie brusquement à la surface pendant que l'intérieur possède encore une température considérable, elle conserve à peu près le volume qu'elle occupait à l'état liquide; de là vient que chaque molécule du verre qui constitue la larme se trouve, à l'égard des particules de la surface, dans une position complétement anormale. Si l'on vient à détruire la résistance qui retenait les molécules, en brisant la larme dans un quelconque de ses points, par la pointe par exemple, toute la masse, obéissant à ce mouvement, éclate avec bruit et se réduit en poussière.

On observe le même phénomène avec des tubes de verre en forme de matras à parois très-épaisses que l'on a réfroidis brusquement; ces matras sont connus sous le nom de *fiole philosophique*. Si on laisse tomber dans le matras un corps dur, une bille par exemple, il se brise en éclats très-fins.

§ 580. Lorque le verre est soumis à un refroidissement gradué, il devient capable de résister à des chocs assez forts et à des variations de température assez brusques.

On vient de voir que lorsque le verre a été refroidi brusquement, il prend un état particulier qui le rend très-cassant. On lui fait perdre cette propriété par une opération qu'on appelle le *recuit* et qui consiste à chauffer les objets préparés jusqu'à une température voisine du rouge, en évitant toutefois de les ramollir, et en les abandonnant à un refroidissement très-lent. Ils peuvent alors supporter toutes les variations de température sans se casser.

§ 581. Si l'on chauffe du verre au point de le ramollir, et qu'on l'enroule autour d'une roue animée d'une assez grande vitesse, on peut obtenir des fils d'une finesse extrême et qui possèdent une assez grande ductilité.

Le verre filé est aussi souple que la soie; il peut être roulé à la manière du fil commun et employé en ornements.

La densité du verre est en rapport avec sa composition; les verres alcalino-calcaires sont les plus légers, le verre à bouteilles vient ensuite, puis les verres plombeux.

L'oxygène ou l'air n'exercent aucune action sur les verres à froid ou à chaud, pourvu qu'ils soient secs.

Les corps désoxygénants agissent très-énergiquement sur les verres plombeux.

L'eau n'agit pas sur tous les verres; mais il en est un assez grand nombre qu'elle tend à décomposer en silicate alcalin soluble et en silicate alcalino-terreux insoluble; elle établit donc un partage semblable à celui que produit la dévitrification.

Les verres exposés au contact de l'air humide s'altèrent en perdant une partie de leur alcali, et leur surface se recouvre d'une pellicule composée de petites écailles très-minces qui présentent l'aspect de la nacre de perle.

L'acide fluorhydrique attaque rapidement le verre; on met à profit cette propriété pour en faire l'analyse.

§ 582. On peut remplacer dans le verre ordinaire la chaux par la baryte, et comme la substitution de cette base donne au verre une densité plus considérable, celui-ci, sous ce point de vue, tend à se rapprocher du cristal.

On a préparé dans ces dernières années une espèce de cristal

dans lequel l'oxyde de zinc remplace l'oxyde de plomb. Les produits résultant de cette substitution présentent une aussi grande limpidité que le cristal, et comme, d'une part, le prix de l'oxyde de zinc est moins élevé que celui de l'oxyde de plomb, et qu'en outre le poids de son équivalent est plus faible, on peut espérer que cette substitution pourra présenter dans l'avenir des avantages réels. C'est à l'expérience à nous fixer sur ce point.

§ 583. Le plus ordinairement les verres sont utilisés à l'état incolore; quelquefois, au contraire, on exécute à leur surface des dessins colorés, ou bien on les colore uniformément dans toute leur masse. On peut employer deux procédés distincts pour colorer les verres; l'un consiste à appliquer la matière colorante à la surface du verre comme sur une toile : c'est une véritable peinture; l'autre consiste à incorporer la matière colorante dans le verre lui-même pendant sa fusion : c'est une véritable teinture.

Lorsqu'on veut obtenir des verres de couleurs claires avec des oxydes doués d'un pouvoir colorant considérable, on fait usage de l'artifice suivant. L'ouvrier cueille à l'extrémité de sa canne une certaine masse de verre incolore, puis lorsqu'elle a acquis une consistance convenable, il la plonge dans un pot renfermant du verre coloré, et y fixe ainsi une couche plus ou moins épaisse; puis il donne à la matière, par le soufflage, la forme d'un cylindre qu'il étend ensuite d'après les procédés que nous avons décrits § 574. On donne à ces sortes de verres le nom de *verres doublés*.

On peut encore décorer le verre en y traçant des dessins avec des matières colorantes, qu'on applique à l'aide d'un pinceau.

SULFATES DE SOUDE.

§ 584. La soude forme avec l'acide sulfurique deux combinaisons bien définies qui sont le sulfate et le bisulfate de soude.

Le *sulfate neutre de soude*, connu des anciens chimistes sous les noms de *sel de Glauber, sel admirable,* est incolore; sa saveur est d'abord salée, puis amère. Il cristallise en prismes à six pans d'une grande transparence. Sa solubilité croît avec la température jusqu'à 33 degrés. A partir de ce point elle diminue jusqu'à 103.

La cristallisation du sulfate de soude présente une particularité très-remarquable. Si, après avoir fait une dissolution saturée à chaud de sulfate de soude dans l'eau, on recouvre cette dissolution d'une

couche d'huile qui la préserve du contact de l'air, et qu'on l'abandonne au refroidissement à l'abri de toute agitatation, on remarque qu'il ne s'y produit aucune trace de cristallisation; mais si l'on vient à toucher la dissolution avec une pointe quelconque, en traversant la couche d'huile, elle cristallise aussitôt en se prenant en masse.

Ce phénomène est encore plus frappant si l'on opère de la manière suivante : On introduit une dissolution de sulfate de soude saturée à chaud dans un tube de verre bouché et dont la partie supérieure a été étirée en entonnoir; on fait bouillir la dissolution de manière à chasser tout l'air contenu dans le tube, après quoi on le ferme hermétiquement en le faisant fondre à la lampe. Lorsque la dissolution est refroidie, on remarque que la cristallisation ne s'est pas produite, et l'on peut agiter le tube en tous sens sans la déterminer; si l'on brise la pointe effilée du tube de manière à permettre la rentrée brusque de l'air, la dissolution se prend en une masse cristallisée en même temps qu'il se produit un dégagement de chaleur appréciable. Ce dégagement de chaleur se remarque chaque fois qu'un corps passe de l'état liquide à l'état solide.

Le sulfate de soude exposé à l'air s'effleurit en perdant une partie de son eau de cristallisation et se réduit en une poussière blanche.

Le sulfate de soude existe en petite quantité dans les eaux de la mer; mais la majeure partie de celui que l'on consomme en France s'obtient en décomposant le sel marin par l'acide sulfurique.

Le sulfate de soude cristallisé a pour formule

$$SO^3 NaO + 10 HO.$$

§ 585. Le *bisulfate de soude* ressemble beaucoup au bisulfate de potasse. On l'obtient en ajoutant à une dissolution de sulfate de soude une quantité d'acide sulfurique égale à celle qu'il contient. Les cristaux qui se déposent ont pour formule

$$2 SO^3, NaO + 3 HO.$$

Si l'on considère cette combinaison comme étant formée d'un mélange de sulfate de soude et d'eau, on peut écrire la formule de a manière suivante :

$$SO^3, NaO, HO + SO^3, 2 HO.$$

Ce sel cristallise en petites aiguilles. Par une application convenable de la chaleur, on peut lui faire perdre ses 3 équivalents d'eau, et l'on obtient ainsi un sulfate anhydre qu'une température plus élevée peut décomposer en donnant du sulfate neutre et de l'acide sulfurique anhydre (§ 175).

HYPOSULFITE DE SOUDE.

§ 586. Ce sel présente quelque importance en raison de ses applications à la photographie. Il jouit, en effet, de la propriété de dissoudre le sel d'argent demeuré intact après l'exposition de la feuille impressionnable au foyer de la chambre obscure.

Ce sel se prépare en dissolvant du soufre jusqu'à refus dans une dissolution de sulfite neutre de soude. La liqueur abandonne par l'évaporation l'hyposulfite sous la forme de gros cristaux, qui présentent la composition suivante :

$$S^2O^2, NaO + 5HO.$$

PHOSPHATES DE SOUDE.

§ 587. Quand on verse une dissolution de soude dans une dissolution d'acide phosphorique à 3 équivalents d'eau, jusqu'à ce que la liqueur acquière une réaction alcaline, on obtient par l'évaporation une substance cristallisée représentée par la formule

$$PhO^5, 2NaO + 25HO.$$

Ce phosphate est efflorescent. Il fond facilement dans son eau de cristallisation. Chauffé à 200 degrés environ, il abandonne 24 équivalents d'eau. Le sel desséché a par conséquent pour formule

$$PhO^5(2NaO + HO).$$

La formule du sel cristallisé doit donc s'écrire

$$PhO^5(2NaO, HO) + 24HO.$$

Lorsqu'on redissout le sel desséché dans l'eau, il reprend 24 équivalents d'eau et présente tous ses caractères primitifs. Mais si on le chauffe jusqu'au rouge, il perd son dernier équivalent d'eau.

La formule du sel calciné est donc

$$PhO^5, 2NaO.$$

Quand on dissout ce dernier sel dans l'eau, on obtient par l'évaporation des cristaux différents des précédents. Ils ne sont pas efflorescents et ne renferment que 10 équivalents d'eau qu'ils perdent facilement à une température élevée. La formule de ce second sel est donc

$$PhO^5,\ 2NaO + 10HO;$$

on lui donne le nom de *pyrophosphate de soude*.

Ces deux sels présentent encore d'autres différences. Si l'on verse de l'azotate d'argent neutre dans la dissolution du premier sel, il se forme un précipité jaune représenté par la formule

$$PhO^5,\ 3AgO.$$

Le phosphate de soude possédait une réaction légèrement alcaline; la liqueur, après la formation du précipité, est devenue acide, ce qu'on peut facilement expliquer. En effet, on a

$$(PhO^5,\ 2NaO,\ HO) + 3(AzO^5,\ AgO)$$
$$= (PhO^5,\ 3AgO) + 2(AzO^5,\ NaO) + AzO^5,\ HO.$$

Si, au contraire, on verse de l'azotate d'argent dans la dissolution du second phosphate de soude, on obtient un précipité blanc représenté par la formule

$$PhO^5,\ 2AgO,$$

et la liqueur est neutre après la précipitation. Dans ce cas on a

$$(PhO^5,\ 2NaO) + 2(AzO^5 AgO)$$
$$= (PhO^5\ 2AgO) + 2(AzO^5,\ NaO).$$

Si l'on ajoute au phosphate de soude ordinaire un excès d'acide phosphorique, on obtient un sel qui, à l'état cristallisé, est représenté par la formule

$$PhO^5,\ NaO + 4HO.$$

L'azotate d'argent produit dans la dissolution de ce sel un précipité jaune de phosphate d'argent

$$PhO^5,\ 3AgO,$$

et la liqueur est fortement acide. Le sel précédent correspond donc à l'acide phosphorique ordinaire, et sa formule doit s'écrire de la

manière suivante :

$$PhO^5(NaO,\ 2HO) + 2HO.$$

Chauffé entre 150 et 200 degrés, ce sel abandonne un équivalent d'eau, il possède alors la composition

$$PhO^5(NaO,\ HO)$$

et produit avec l'azotate d'argent un précipité blanc de pyrophosphate d'argent

$$PhO^5,\ 2AgO;$$

la liqueur, dans ce dernier cas, est acide. Enfin une chaleur rouge lui fait perdre toute son eau ; sa composition devient alors

$$PhO^5,\ NaO.$$

C'est un phosphate monobasique auquel on donne le nom de *métaphosphate*. Il forme dans les dissolutions d'azotate d'argent un sel insoluble dont la composition est

$$PhO^5,\ AgO,$$

et la liqueur où ce dernier sel prend naissance reste neutre.

L'équivalent d'eau qui se trouve dans le phosphate de soude ordinaire peut être remplacé par un équivalent de base, on a alors un phosphate dont la formule est

$$PhO^5,\ 3NaO.$$

Il présente les mêmes caractères que le phosphate

$$PhO^5(2NaO,\ HO),$$

mais la chaleur ne saurait l'altérer, puisque sa base est fixe. Il forme un précipité jaune dans les sels d'argent ; mais ici la liqueur reste neutre, parce qu'il ne se forme que de l'azotate de soude.

L'acide phosphorique forme donc avec la soude six combinaisons distinctes, savoir : trois qui correspondent à l'acide phosphorique ordinaire,

$$PhO^5,\ 3NaO,$$
$$PhO^5(2NaO,\ HO),$$
$$PhO^5(NaO,\ 2HO);$$

deux qui correspondent à l'acide pyrophosphorique,

$$PhO^5, 2NaO,$$
$$PhO^5(NaO, HO);$$

et une seule qui correspond à l'acide métaphosphorique,

$$PhO^5, NaO.$$

AZOTATE DE SOUDE.

§ 588. Ce sel cristallise en prismes rhomboïdaux; il est transparent; sa saveur est fraîche et piquante. Il se dissout dans 3 parties d'eau à 16 degrés, et dans moins de son poids d'eau bouillante. Il fond au-dessous du rouge; il est déliquescent. Sa formule est

$$AzO^5, NaO.$$

Ce sel existe tout formé dans la nature; on le rencontre en assez grande quantité au Pérou, dans le district d'Atacama; il forme des couches assez épaisses et d'une grande étendue. Il contient environ 30 pour 100 de matières terreuses. Il suffit de reprendre le produit brut par l'eau qui ne dissout que l'azotate de soude, et l'abandonne sous forme cristalline par l'évaporation.

On l'emploie, depuis un certain nombre d'années, de préférence au nitre pour préparer en grand l'acide azotique.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE SOUDE.

§ 589. Le sulfate de soude contient beaucoup d'eau de cristallisation; il s'effleurit à l'air et peut fondre dans son eau de cristallisation; le sulfate de potasse est anhydre et ne fond qu'à une température élevée. Le carbonate de potasse est déliquescent à l'air, tandis que le carbonate de soude s'effleurit en perdant son eau de cristallisation.

Les sels de soude ne donnent de précipité ni avec l'acide tartrique ni avec l'acide perchlorique, de même qu'avec le bichlorure de platine.

Ces sels jouissent donc de caractères négatifs. Leur seul caractère positif est d'être précipité par l'antimoniate de potasse, lorsqu'ils sont suffisamment concentrés. Ils communiquent à la flamme du chalumeau une coloration d'un jaune vif.

TRENTE-TROISIÈME LEÇON.

BARIUM. — STRONTIUM. — CALCIUM.

Extraction du barium. — Oxydes. — Préparation et propriétés de la baryte caustique et du bioxyde de barium. — Chlorure de barium. — Carbonate, sulfate, azotate de baryte. — Caractères des sels de baryte. = Extraction du strontium. — Oxydes de strontium. — Strontiane. — Carbonate et sulfate de strontiane. — Caractères des sels de strontiane. = Extraction du calcium. — Oxydes. — Préparation de la chaux dans les laboratoires et dans les arts. — Propriétés. — Examen des diverses variétés de chaux. — Chaux grasse, maigre, hydraulique. — Chlorure et fluorure de calcium. — Carbonate de chaux. — Sulfate de chaux. — Plâtre. — Stuc. — Plâtre aluné. — Phosphates de chaux. — Hypochlorite de chaux. — Essais chlorométriques. — Caractères des sels de chaux.

BARIUM.

§ 590. Ce métal s'obtient en décomposant l'oxyde de barium par la pile. On peut également le préparer en faisant passer du potassium en vapeur sur de la baryte fortement chauffée. L'opération se fait dans un tube de fer ouvert à ses deux extrémités, dans lequel on a disposé deux petites nacelles de platine, l'une contenant de la baryte, et l'autre du potassium. Lorsque le tube possède une température suffisante, on y fait arriver un courant d'un gaz inerte, tel que de l'hydrogène, destiné à entraîner le potassium à l'état de vapeur. Le potassium décompose la baryte, s'empare de son oxygène pour former de la potasse, et le barium devient libre. On traite le barium qui reste dans la nacelle par du mercure, afin de produire un amalgame, que l'on sépare de la baryte non attaquée. On n'a plus qu'à distiller l'amalgame dans un courant de gaz hydrogène pour obtenir le barium à l'état de pureté.

§ 591. Le barium est un métal qui présente la couleur et l'éclat de l'argent. Il fond au rouge. Il est plus pesant que l'eau ; sa densité varie entre 4 et 5.

Le poids de son équivalent est égal à 68.

Le barium forme avec l'oxygène deux oxydes, savoir : le protoxyde de barium BaO, que l'on appelle aussi *baryte*, et le bioxyde BaO^2.

§ 392. Le *protoxyde de barium* se rencontre en assez grande abondance dans quelques minéraux, à l'état de sulfate et de carbonate.

On peut préparer la baryte en décomposant le carbonate à l'aide d'une température très-élevée; mais, dans ce cas, les vases éprouvent une altération et la baryte obtenue n'est pas pure. Cette décomposition est rendue plus facile par l'addition d'une certaine quantité de charbon; il se forme, dans ce cas, de l'oxyde de carbone, et la baryte reste pour résidu. Mais elle est alors mélangée de charbon.

Fig. 153.



La baryte s'obtient plus facilement, et dans un état de pureté parfaite, en décomposant, par la chaleur, l'azotate de baryte. A cet effet, on l'introduit dans une cornue de porcelaine dont on élève graduellement la température jusqu'au rouge (*fig.* 153). Ce sel fond d'abord, puis se décompose et laisse dans le vase où l'on opère une masse poreuse : c'est la baryte.

Cet oxyde est d'un blanc grisâtre plus ou moins foncé, suivant la nature du vase dans lequel on a opéré la décomposition de l'azotate. La baryte fond seulement à la température du feu de forge. Elle est très-avide d'eau. Quand on verse ce liquide goutte à goutte sur un fragment de baryte, il se produit beaucoup de chaleur, et quelquefois on observe une incandescence assez vive. L'hydrate de baryte une fois formé ne peut plus se décomposer par la chaleur. Il a pour formule

$$BaO, HO.$$

Il est plus fusible que la baryte. L'eau dissout $\frac{1}{10}$ de son poids de baryte à la température de 100 degrés; à la température ordinaire, elle n'en dissout que $\frac{1}{20}$. Par le refroidissement d'une disso-

lution saturée à chaud, il se dépose des cristaux qui ont pour formule

$$BaO + 10HO.$$

Ce second hydrate perd, sous l'influence de la chaleur, 9 équivalents d'eau.

La baryte est un poison violent.

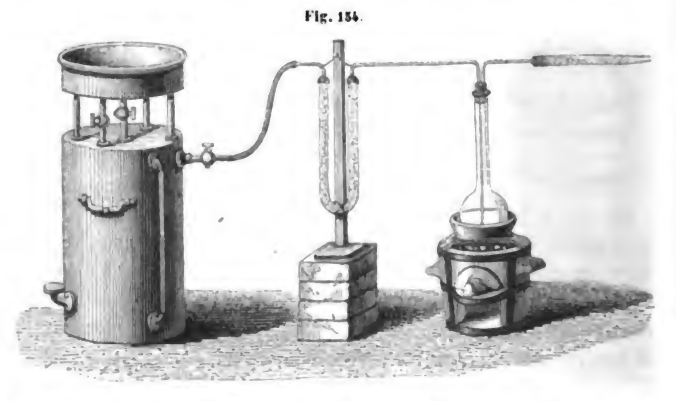
La densité de tous les composés renfermant de la baryte est très-grande; c'est à cette propriété qu'elle doit le nom qu'elle porte.

Le soufre décompose la baryte à une température élevée; il se forme du sulfate et du sulfure.

Le phosphore se comporte d'une manière analogue.

§ 593. Le *bioxyde de barium* se prépare en faisant passer un courant d'oxygène sec sur de la baryte anhydre chauffée au rouge sombre, ainsi que l'indique la *fig.* 154. Cette substance absorbe

Fig. 154.



le gaz en grande abondance sans changer d'aspect; on reconnait que l'évaporation est terminée, lorsque l'absorption vient à cesser. Ce corps ressemble à la baryte quant à son aspect, mais il en diffère en ce qu'il ne s'échauffe pas dans son contact avec l'eau. Au rouge vif il se décompose et abandonne la moitié de son oxygène. Nous avons mis à profit cette propriété, § 37, pour retirer de l'air atmosphérique l'oxygène qu'il renferme. Il sert à préparer l'eau oxygénée.

Il a pour formule

$$BaO^2.$$

En faisant agir à froid l'acide sulfurique concentré sur le bioxyde de barium, M. Houzeau s'est procuré de l'oxygène doué de propriétés toutes spéciales qui le confondent avec l'ozone. Nous allons résumer dans le tableau suivant les propriétés de l'oxygène ordinaire et celles de l'oxygène préparé par la méthode précédente.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE L'OXYGÈNE ORDINAIRE A L'ÉTAT LIBRE ET A LA TEMPÉRATURE DE + 15 DEGRÉS.	PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DE L'OXYGÈNE NAISSANT A L'ÉTAT LIBRE ET A LA TEMPÉRATURE DE + 15 DEGRÉS.
Gaz incolore, inodore, insipide.	Gaz incolore, très-odorant, ayant la saveur du homard.
Sans action rapide sur le tournesol bleu.	Décolore avec rapidité le tournesol bleu.
N'oxyde pas l'argent.	Oxyde l'argent.
Sans action sur l'ammoniaque.	Brûle spontanément l'ammoniaque et la transforme en azotate.
Sans action sur le gaz hydrogène phosphoré.	Brûle instantanément l'hydrogène phosphoré avec émission de lumière.
Ne décompose pas l'iodure de potassium.	Agit rapidement sur l'iodure de potassium et met l'iode en liberté.
Ne réagit pas sur l'acide chlorhydrique.	Décompose l'acide chlorhydrique et met le chlore en liberté.
Est un oxydant faible.	Est un agent puissant d'oxydation.
Très-stable à toutes les températures.	Stable à + 15 degrés ; est détruit vers 75.

§ 594. Le *sulfure de barium* cristallise ordinairement en lames blanches semblables à des écailles. Sa saveur est âcre et sulfureuse. Il peut dissoudre une assez grande quantité de soufre et forme alors un polysulfure.

On obtient le monosulfure de barium en décomposant le sulfate de baryte par le charbon. Il a pour formule

$$BaS.$$

Si l'on reprend la masse par une petite quantité d'eau, le sulfure se dissout; si l'on emploie plus d'eau, le sulfure se décompose en baryte et sulfhydrate de sulfure qui cristallise en tables hexagonales. Un excès de soufre transforme le monosulfure de barium en polysulfure.

§ 595. Le *chlorure de barium* possède une saveur âcre et piquante. Il cristallise en prismes à quatre pans très-larges. Il dé-

crépite lorsqu'on le projette sur des charbons ardents. Il a pour formule

$$BaCl.$$

§ 596. Le *carbonate de baryte* est ordinairement translucide, de couleur jaune-grisâtre. Sa densité est égale à 4,33. Il se dissout à peine dans l'eau froide; il est plus soluble dans l'eau chargée d'acide carbonique.

Sa formule est

$$CO^2, BaO.$$

On peut l'obtenir par double décomposition, en versant un carbonate alcalin dans la dissolution d'un quelconque de ses sels. On l'obtient également en faisant réagir directement l'acide carbonique sur l'eau de baryte.

§ 597. Le *sulfate de baryte* était connu des anciens chimistes sous le nom de *spath pesant*. Il est peu soluble dans l'acide sulfurique concentré; il ne fond qu'à une température très-élevée. Lorsqu'on en fait une pâte avec de la farine et qu'on chauffe ce mélange au rouge, on obtient un produit qui luit dans l'obscurité. C'est le phosphore de Bologne.

Ce sel se trouve en très-grande abondance dans la nature. Il a pour formule

$$SO^3, BaO.$$

De même que le carbonate, on l'obtient par double décomposition.

Quand on verse goutte à goutte de l'acide sulfurique très-concentré sur de la baryte caustique, il se produit une élévation de température telle, que la baryte devient incandescente; on obtient alors une masse blanche qui n'est autre que du sulfate de baryte.

§ 598. L'*azotate de baryte* cristallise en octaèdres réguliers. Ce sel est anhydre. Il a pour formule

$$AzO^5, BaO.$$

On l'obtient en faisant agir sur le sulfure de barium de l'acide azotique étendu.

L'azotate de baryte et le chlorure de barium sont employés comme réactifs dans les laboratoires, pour découvrir et doser l'acide sulfurique.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE BARYTE.

§ 599. Excepté le chromate, les sels de baryte sont incolores. Leur saveur est âcre et piquante s'ils sont solubles. L'acide sulfurique ou la dissolution d'un sulfate, même le sulfate de strontiane mis en contact avec un sel de baryte, forment un précipité blanc de sulfate de baryte.

Dans une dissolution concentrée, la potasse ou la soude donnent un précipité blanc d'hydrate de baryte.

L'ammoniaque ne produit rien.

Les carbonates de potasse, de soude ou d'ammoniaque donnent un précipité blanc de carbonate de baryte.

Une dissolution de chromate de potasse précipite une dissolution même très-étendue d'un sel de baryte. Il en est de même de l'acide hydrofluosilicique.

STRONTIUM.

§ 600. Ce métal s'obtient exactement de la même manière que le barium. Il est doué d'un éclat métallique très-vif. Sa couleur est d'un blanc d'argent. Il est à peine connu; le poids de son équivalent est égal à 44.

Il forme avec l'oxygène deux combinaisons qui présentent de grandes ressemblances avec les oxydes de barium, leur composition est exprimée par les formules

SrO, protoxyde ou strontiane,
SrO^2, bioxyde.

§ 601. Le protoxyde de strontium, appelé aussi *strontiane*, se rencontre dans la nature à l'état de carbonate et de sulfate.

Cet oxyde peut être obtenu par les moyens indiqués plus haut pour la préparation de la baryte. La strontiane pure se présente sous la forme de masses poreuses d'un blanc grisâtre qui présentent la plus grande ressemblance avec la baryte. Elle ne fond qu'au feu de forge.

Quand on verse de l'eau sur la strontiane, il se dégage une grande quantité de chaleur, et l'on obtient un hydrate représenté par la formule

$$SrO + HO.$$

Cet hydrate est indécomposable par la chaleur. Il fond à un température élevée. L'eau bouillante dissout $\frac{1}{20}$ de son poids d strontiane, et seulement $\frac{1}{40}$ à la température ordinaire. Pendan le refroidissement d'une dissolution saturée à 100 degrés, il s dépose des cristaux qui ont pour formule

$$SrO + 10HO.$$

Cet hydrate perd 9 équivalents d'eau sous l'influence de la chaleur

Les sels de strontiane, mis en contact avec l'alcool enflammé communiquent à cette flamme une couleur pourprée.

La strontiane n'absorbe l'oxygène ni à chaud, ni à froid : on n peut obtenir le bioxyde de strontium que par l'action de l'ea oxygénée sur la strontiane.

Le strontium s'unit au chlore et au soufre pour donner u chlorure et des sulfures qui correspondent à ceux de barium.

La strontiane présente une série des combinaisons analogues celles que forme la baryte, et présentant avec elle l'isomorphism le plus complet.

CARACTÈRES DES SELS DE STRONTIANE.

§ 602. Les sels de strontiane donnent, avec les carbonates al calins, un précipité de carbonate de strontiane.

Avec l'ammoniaque, pas de précipité. L'acide sulfurique et le sulfates donnent un précipité blanc de sulfate, comme avec les sel de baryte.

Les caractères qui servent à distinguer la strontiane de la ba ryte sont les suivants : le chromate de potasse précipite en jaun les sels de baryte, il ne donne rien avec les sels de strontian l'acide hydrofluosilicique précipite les sels de baryte, et ne pré cipite pas les sels de strontiane.

Les sels de strontiane colorent en rouge pourpre la flamme d l'alcool ; avec la baryte, la flamme présente une couleur livide.

CALCIUM.

§ 603. Ce métal s'obtient, comme le barium, par l'action d'un pile énergique sur la chaux ; à l'état de métal, ses propriétés son à peine connues. Il est blanc, brillant, semblable à l'argent, il n

fond qu'à une haute température. Il décompose l'eau à la température ordinaire.

Le poids de son équivalent est égal à 20.

Le calcium forme avec l'oxygène deux combinaisons, savoir :

CaO, protoxyde ou chaux,
CaO^2, bioxyde.

§ 604. Le protoxyde de calcium ou *chaux* est connu depuis la plus haute antiquité. La chaux pure est blanche, caustique, elle attaque rapidement les tissus des matières animales. Elle ramène au bleu la teinture de tournesol rougie, verdit fortement le sirop de violettes, rougit la teinture de curcuma. Sa densité est égale à 2,3. Elle est infusible aux températures les plus élevées de nos fourneaux. Elle forme, avec les acides, des sels bien caractérisés.

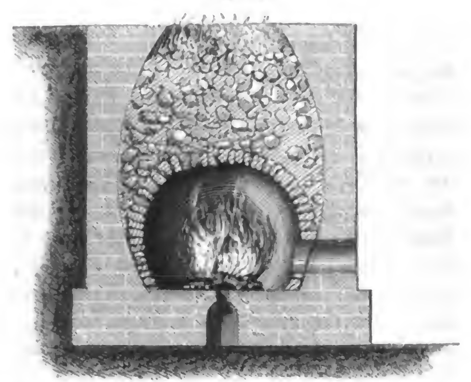
Dans les laboratoires, quand on veut préparer de la chaux bien pure, on prend du marbre blanc ou du spath d'Islande, que l'on soumet à l'action d'une température très-élevée dans un creuset de terre; l'acide carbonique se dégage graduellement, et finalement il reste dans le creuset de la chaux caustique. Quand on opère en vases clos, la température doit être très-élevée, encore n'en opère-t-on pas complétement la décomposition, à moins d'entraîner l'acide carbonique à mesure qu'il est mis à nu. Pour obvier à cet inconvénient, on fait tomber de temps en temps dans le creuset rouge quelques gouttes d'eau qui, en se réduisant brusquement en vapeur, entraînent tout l'acide carbonique.

La chaux que l'on consomme dans les arts s'obtient en chauffant dans de grands fourneaux de forme variable, le carbonate de chaux plus ou moins pur qui se rencontre en abondance dans la nature. La température à laquelle cette décomposition s'effectue dans les fours employés à cet usage est bien moins élevée que celle qu'on est obligé de faire intervenir dans les laboratoires, lorsqu'on opère dans des creusets fermés. On a reconnu par l'expérience que le carbonate de chaux, chauffé dans un courant de gaz autre que l'acide carbonique, se décompose à une température moins élevée que celle qui est nécessaire quand on le renferme dans un vase clos. On conçoit, d'après cela, que le courant gazeux qui traverse la masse du carbonate à décomposer doit faciliter singulièrement le dégagement de l'acide carbonique.

§ 605. La forme des fours à chaux varie suivant les localités et la consommation plus ou moins grande de cette substance dans les lieux mêmes où elle est fabriquée. On connaît deux systèmes de fours, les fours à cuisson continue et les fours intermittents.

Les fours intermittents (*fig.* 155) sont construits en briques


Fig. 155.



réfractaires. On dispose au-dessus de la grille une voûte que l'on construit avec de grosses pierres calcaires, et l'on place au-dessus de cette voûte des morceaux de plus petite dimension, dont on diminue la grosseur à mesure que l'on arrive à l'orifice supérieur. On brûle sous la voûte des combustibles à longue flamme, en ayant soin de ménager la chaleur au commencement de l'opération. Ce n'est qu'au bout de douze heures que, la masse étant assez échauffée, on élève davantage la température. Lorsque la substance placée à la partie supérieure du four est suffisamment calcinée on peut considérer l'opération comme terminée.

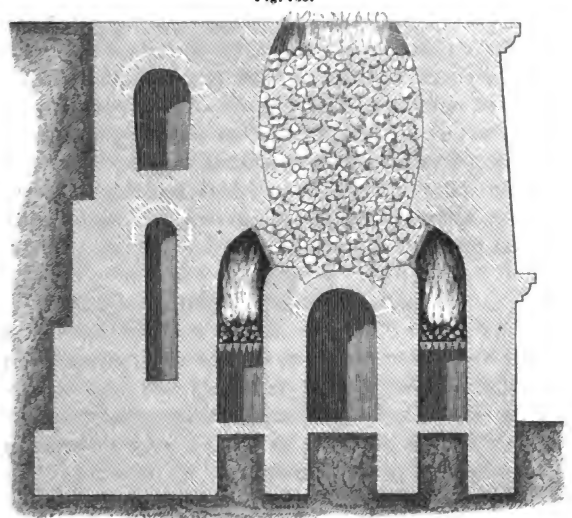
On emploie de préférence, pour opérer cette cuisson, des fagots, des brindilles, des broussailles, de la tourbe ou tout autre combustible susceptible de fournir une longue flamme, afin que cette dernière, pénétrant à travers les interstices, puisse lécher toutes les parties de la masse soumise à la calcination.

§ 606. On peut réaliser une économie considérable de combustible, en remplaçant le système des fours intermittents par celui des fours continus. Ceux-ci sont de deux sortes : dans les uns, qui pré-

sentent la forme des fourneaux à cuve, on charge la pierre calcaire et le combustible, qui d'ordinaire est de la houille, par couches alternatives qui descendent successivement dans le fourneau. A l'aide d'orifices pratiqués à la partie inférieure, on enlève les fragments de chaux vive, puis on remplace les matières écoulées par de nouvelles charges.

Dans le second système (*fig.* 156), la pierre calcaire et le com-

Fig. 156.



bustible sont séparés, on place ce dernier dans des foyers disposés latéralement. La cuve du fourneau possède généralement une hauteur de 8 à 10 mètres, le revêtement intérieur est formé de briques réfractaires; à l'aide d'ouvertures pratiquées à la base, on peut opérer facilement le défournement de la chaux. L'air nécessaire à la combustion pénètre par des ouvreaux; des registres extérieurs permettent d'en régler la quantité. Il faut une durée de douze heures pour que la cuisson de la pierre calcaire soit complète. La chaux, préparée par cette dernière méthode, est plus pure, ce qui se conçoit, puisqu'elle est exempte des produits étrangers que peut fournir le combustible.

L'expérience a démontré que la cuisson de la pierre calcaire se trouve singulièrement facilitée par la présence de la vapeur d'eau : c'est pour cette raison que les chaufourniers préfèrent employer la pierre encore imprégnée de son eau de carrière à celle qui a subi une certaine dessiccation par une exposition à l'air plus ou moins prolongée.

Il arrive souvent qu'une partie du calcaire n'a pas éprouvé, de la part de la chaleur, une décomposition complète et retient une proportion plus ou moins notable d'acide carbonique ; on donne à ces produits le nom d'*incuits*.

§ 607. La chaux, préparée par les procédés que nous venons de décrire et qui porte le nom de *chaux vive*, possède les propriétés suivantes : si l'on y fait tomber de l'eau par petites portions, la température s'élève considérablement par suite de la combinaison qui s'établit entre ces deux substances, le volume augmente et la masse se réduit en une poussière fine dont la composition est exprimée par la formule

$$CaO, HO.$$

La chaleur qui se développe dans cette combinaison est suffisante pour enflammer la poudre. Le produit ainsi formé porte le nom d'*hydrate de chaux*, de *chaux hydratée* ou de *chaux éteinte*.

La chaux vive abandonnée à l'air en attire rapidement la vapeur aqueuse et l'acide carbonique, se délite et se transforme en un composé représenté par la formule

$$CaO, CO^2 + CaO, HO.$$

§ 608. L'hydrate de chaux abandonne facilement son eau sous l'influence de la chaleur, et se trouve ramené à l'état de chaux anhydre, résultat qui différentie nettement la chaux de la baryte et de la strontiane.

L'hydrate de chaux forme une poussière blanche, légère, qui peut rester en suspension dans l'eau quand on agite ce liquide ; ce mélange porte le nom de *lait de chaux*.

La chaux est très-peu soluble dans l'eau ; ce liquide en dissout $\frac{1}{700}$ à la température de 15 degrés, et $\frac{1}{1270}$ seulement à la température de l'ébullition.

Si l'on soumet une dissolution de chaux dans l'eau à une éva-

poration lente dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique, il se dépose des cristaux d'hydrate de chaux sous la forme d'hexaèdres réguliers.

§ 609. On distingue dans les arts trois variétés de chaux dont les propriétés dépendent de la nature du calcaire qui les a fournies.

Lorsque la chaux obtenue provient d'un calcaire pur ou sensiblement pur, elle jouit des propriétés suivantes. C'est une matière blanche, s'échauffant fortement dans son contact avec l'eau (assez pour déterminer la détonation de la poudre), augmentant beaucoup de volume, *foisonnant*, comme on dit, et susceptible, lorsqu'on la mêle avec une petite quantité d'eau, de former une pâte liante, grasse au toucher, qui se délite complétement dans un excès de ce liquide. Cette chaux porte le nom de *chaux grasse;* on l'emploie dans la confection de mortiers qui servent à relier les matériaux irréguliers employés dans les constructions ordinaires. Ce mortier n'est autre chose qu'un mélange de chaux et de sable quartzeux qu'on applique sur la pierre inférieure, et l'on place l'autre pierre par-dessus en exprimant le mortier par la compression, afin qu'il n'en reste entre les deux pierres qu'une couche très-mince. La chaux qui entre dans la composition de ce mortier, fixant graduellement l'acide carbonique de l'atmosphère, durcit en passant à l'état de carbonate, ou mieux, d'hydrocarbonate.

Le sable quartzeux employé dans la confection de ces mortiers ne joue qu'un rôle mécanique : il sert à diviser la chaux, à augmenter sa perméabilité, et par suite à favoriser sa combinaison avec l'acide carbonique. Il joue de plus le rôle de centre ou noyau autour duquel vient cristalliser le carbonate de chaux.

Lorsque le calcaire qu'on soumet à la cuisson renferme des quantités notables de matières étrangères, telles que quartz, oxydes de fer et de manganèse, carbonate magnésien, la chaux obtenue développe moins de chaleur par son contact avec l'eau, foisonne moins et ne forme plus une pâte liante avec ce liquide. Comme la précédente, cette chaux durcit à l'air avec le temps; comme cette dernière, elle se désagrége dans l'eau. On donne à cette variété le nom de *chaux maigre*.

Enfin si la substance étrangère que renferme le calcaire est de l'argile (silicate d'alumine) ou de la silice dans un certain état de division, si de plus le poids de ces matières s'élève à 10 ou 20

pour 100 de celui du calcaire, la chaux qu'on obtient ne foisonne plus, et développe à peine de chaleur dans son contact avec l'eau; de plus, loin de s'y déliter, elle présente la propriété remarquable d'acquérir sous ce liquide une dureté qui s'accroît avec le temps, pourvu qu'elle n'ait pas été trop fortement calcinée. On donne, par cette raison, à cette troisième variété de chaux le nom de *chaux hydraulique*.

L'hydraulicité de cette chaux tient à ce que dans la cuisson du calcaire il s'établit une combinaison chimique entre la chaux et la silice divisée à laquelle elle est mélangée, soit que cette dernière y existe à l'état libre ou qu'elle s'y rencontre à l'état d'argile. La démonstration en est facile à donner : il suffit en effet de traiter la chaux hydraulique par un acide pour mettre en liberté de la silice gélatineuse, ce qui prouve incontestablement que cette substance s'y trouvait à l'état de combinaison. D'une autre part, si l'on mélange du sable quartzeux avec une quantité convenable de carbonate de chaux, on ne produit jamais qu'une chaux maigre, tandis qu'en remplaçant ce dernier par un poids égal de silice gélatineuse desséchée, puis amenée sous forme d'une poussière farineuse, on obtient une chaux douée de propriétés hydrauliques.

Ces expériences démontrent de la manière la plus évidente que la solidification des chaux hydrauliques est due à la formation d'un silicate d'alumine et de chaux, qui dans son contact avec l'eau s'hydrate en produisant une substance insoluble et douée d'une forte cohésion. Elles démontrent, en outre, la possibilité de préparer artificiellement des chaux hydrauliques en mélangeant du carbonate de chaux et de l'argile dans des proportions convenables.

Lorsque la proportion d'argile contenue dans le calcaire s'élève jusqu'à 20 et 25 pour 100 de son poids, la chaux fait prise en quelques heures; cette dernière espèce de chaux porte le nom de *ciment romain*.

L'argile et la silice désagrégée ne sont pas les seules matières qui communiquent à la chaux des propriétés hydrauliques. La magnésie en certaine proportion produit, quoiqu'à un moindre degré, un effet semblable. Le carbonate de chaux lui-même, lorsqu'il est mélangé dans des proportions convenables à la chaux, lui fait acquérir de faibles propriétés hydrauliques. Tel est le résultat que présentent les incuits.

On mêle d'ordinaire aux chaux hydrauliques et aux ciments des sables quartzeux afin d'augmenter leur volume et leur dureté.

Dans les terrains très-humides, on façonne un sol artificiel en mélangeant de la chaux hydraulique avec de petits cailloux anguleux qu'on étend de façon à former une surface plane et horizontale. C'est sur ce mélange, appelé *béton*, qu'on établit la construction.

§ 610. Le *bioxyde de calcium* s'obtient en versant de l'eau oxygénée sur de la chaux, on ne peut le produire par l'action directe de l'oxygène sur la chaux. Il a pour formule

$$CaO^2.$$

§ 611. Le chlore, mis en contact avec la chaux à une température élevée, la décompose; il se forme du *chlorure de calcium*, et l'oxygène se dégage. On obtient plus commodément le chlorure de calcium en décomposant le carbonate de chaux par l'acide chlorhydrique. Il a pour formule

$$CaCl.$$

Une dissolution de chlorure de calcium saturée à chaud laisse déposer par le refroidissement des cristaux prismatiques très-déliquescents dont la composition est exprimée par la formule

$$CaCl + 6HO.$$

En remplaçant l'acide chlorhydrique par les acides bromhydrique ou iodhydrique, on obtient le bromure et l'iodure de calcium.

§ 612. Le *fluorure de calcium* se rencontre en assez grande quantité dans la nature, cristallisé ordinairement en cubes ou en octaèdres. Quand il est pur, il est incolore, mais le plus souvent on le trouve coloré en vert ou en violet. Ce minéral est très-dur.

Il est indécomposable par la chaleur, et fusible à une température élevée. Il sert à préparer l'acide fluorhydrique. On peut le produire artificiellement en décomposant la craie par l'acide fluorhydrique.

Quand on chauffe le fluorure de calcium dans l'obscurité, il devient phosphorescent; quelques variétés produisent une lueur violette, d'autres une lueur verte.

Le fluorure de calcium est connu sous le nom de *spath fluor*.

§ 613. Le soufre forme avec le calcium plusieurs combinaisons qu'on peut obtenir soit en calcinant le sulfate de chaux avec du charbon, soit en faisant agir du soufre sur un lait de chaux. Dans ce dernier cas, la composition des sulfures que l'on obtient varie suivant la quantité de soufre employé et la durée de l'opération.

CARBONATE DE CHAUX.

§ 614. Ce sel, que la nature nous offre à profusion, se présente sous des formes très-variées, tantôt cristallisé comme dans le spath d'Islande, l'arragonite et le marbre, tantot amorphe, constituant la craie et les différents calcaires.

Le carbonate de chaux cristallisé peut affecter deux formes cristallines complétement incompatibles; c'est le premier cas de dimorphisme qui ait été signalé. La première variété, qui constitue le *spath d'Islande,* est caractérisée par trois clivages faciles qui conduisent à un rhomboèdre de 105 degrés. Ses formes, quoique très-variées, peuvent toutes être ramenées au même type. Ses cristaux, incolores et d'une transparence parfaite, présentent le phénomène de la double réfraction. Sa densité est de 2,7.

La seconde variété, qui porte le nom d'*arragonite,* forme des prismes rectangulaires de 116° 16'. Ces cristaux sont d'un blanc laiteux; leur densité est de 3,75. Quant aux propriétés chimiques de cette substance, elles sont exactement les mêmes que celles du spath d'Islande. Lorsqu'on chauffe légèrement l'arragonite, elle se désagrége et se transforme en une multitude de petits rhomboèdres ayant la forme du spath d'Islande. D'une autre part, une dissolution de bicarbonate de chaux maintenue chaude ne tarde pas à laisser déposer des cristaux prismatiques de carbonate neutre présentant la forme de l'arragonite.

Enfin on peut obtenir à volonté, de la dissolution d'un sel calcaire, du spath d'Islande ou de l'arragonite, suivant qu'on opère la précipitation à froid ou à chaud : dans le premier cas, on obtient de petits cristaux rhomboédriques; dans le second, on obtient des prismes.

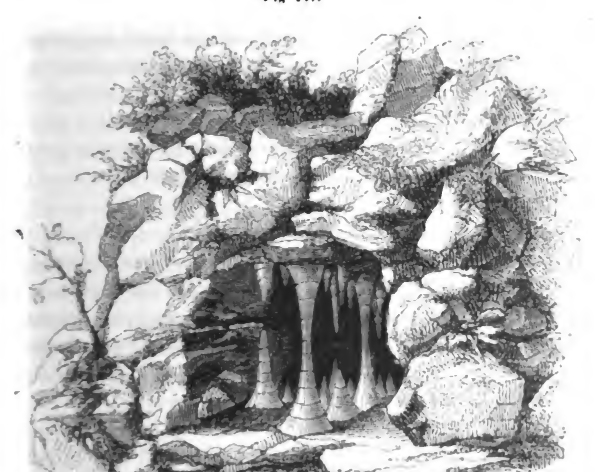
Le carbonate de chaux forme un hydrate cristallisable qui présente la forme de rhomboèdres dont la composition est exprimée par la formule

$$CO^2, CaO + 5HO.$$

Ce composé s'obtient en abandonnant à l'air, à une basse température, une dissolution de chaux dans de l'eau sucrée.

Le carbonate de chaux se rencontre encore dans certaines eaux dissous à la faveur d'un excès d'acide carbonique. Lorsque ces eaux arrivent à la surface du sol, l'acide carbonique venant à se dégager, il se forme un dépôt calcaire qui peut acquérir un certain volume. Les eaux de la fontaine de Saint-Allyre, près de Clermont, celles de la fontaine de San-Filippo, en Toscane, sont très-chargées de bicarbonate de chaux; il suffit de plonger et de laisser séjourner pendant un certain temps des objets quelconques, tels que corbeilles, fruits, médailles, dans l'eau de ces sources, pour les voir se recouvrir d'une couche plus ou moins épaisse de carbonate de chaux cristallisé. On peut s'expliquer aussi de la même manière la formation des stalactites et des stalagmites (*fig.* 157).

Fig 157.



Supposons, en effet, que des eaux chargées de bicarbonate de chaux arrivent par infiltration à la partie supérieure d'une excavation; chacune des gouttes d'eau chargée du sel calcaire abandonnant au contact de l'air son excès d'acide carbonique, il se sé-

parera du carbonate de chaux cristallisé ; une nouvelle goutte succédant à la première, un nouveau dépôt se formera, de sorte que de proche en proche, au bout d'un grand nombre d'années, il se sera produit un cône dont la pointe sera dirigée vers le bas. Mais une partie de l'eau qui suinte tombera sur le sol avant d'avoir abandonné son excès d'acide carbonique, de sorte qu'il se formera un second cône dont la pointe sera dirigée vers le sommet de la grotte. Au bout d'un temps considérable, ces deux cônes se rejoignant, forment de véritables colonnes.

Enfin on rencontre encore le carbonate de chaux dans le règne animal; il constitue en partie les os des animaux, les coquilles d'œufs et la carapace des écrevisses.

Le carbonate de chaux se décompose à une température élevée, comme nous l'avons vu § 605 lorsque nous avons décrit la préparation de la chaux; mais si, au lieu d'opérer dans un creuset ou dans un fourneau à air libre, on chauffe la matière à une température très-élevée dans un appareil suffisamment bien fermé pour empêcher l'acide carbonique de se dégager, comme dans un canon de fusil par exemple, on remarque, en tenant compte de la pression qu'exerce l'acide carbonique qui s'est produit, que le carbonate s'est fondu, et que, par le refroidissement, il s'est pris en une masse cristalline qui présente tous les caractères du marbre.

SULFATE DE CHAUX.

§ 615. Ce sel, très-répandu dans la nature, quoique moins que le précédent, est fréquemment employé dans les arts; le plâtre, en effet, n'est autre chose que du sulfate de chaux. On le rencontre sous deux états différents, à l'état anhydre et à l'état hydraté. A l'état anhydre, il constitue le minéral connu sous le nom d'*anhydrite*, et sa formule est

$$CaO, SO^3.$$

A l'état hydraté, il a pour formule

$$CaO, SO^3 + 2HO;$$

on le désigne alors sous les noms de *gypse, pierre à plâtre, pierre à Jésus :* il existe en très-grande quantité dans les environs de Paris, et constitue des bancs assez considérables.

On rencontre quelquefois des cristaux de gypse parfaitement

définis; ils affectent alors la forme de fers de lance. Ces cristaux sont très-tendres, se rayent facilement avec l'ongle, et peuvent se cliver en lames extrêmement minces.

On connait encore une variété de sulfate de chaux, composée d'une multitude de petits cristaux entrelacés les uns dans les autres, formant des masses blanches translucides; cette variété constitue l'albâtre gypseux, bien différent de l'albâtre des anciens, qui n'est autre chose que la variété de carbonate de chaux stalactiforme.

Enfin on peut le préparer artificiellement, en versant une dissolution de sulfate de potasse ou de soude dans la dissolution d'un sel de chaux.

Le sulfate de chaux est très-peu soluble dans l'eau, il en exige 400 parties au moins pour se dissoudre.

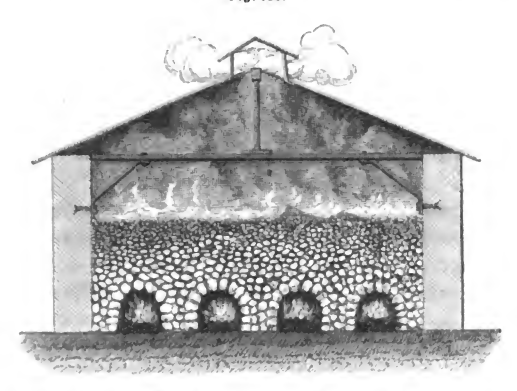
Les eaux de puits des environs de Paris contiennent une certaine quantité de ce sel en dissolution. On dit alors qu'elles sont *séléniteuses*, et, dans ce cas, elles sont impropres aux usages domestiques, tels que le savonnage, la cuisson des légumes, etc. Si l'on évapore des quantités souvent répétées de cette eau, sans enlever le dépôt qui se forme, on remarque, comme dans les chaudières à vapeur, que le sulfate de chaux qui s'est déposé affecte quelquefois la forme cristalline en fer de lance.

§ 616. Le sulfate de chaux hydraté abandonne l'eau qu'il contient à 200 degrés. Celui qui est cristallisé perd sa transparence, et se divise en un grand nombre de petites lamelles minces.

La fabrication du plâtre destiné aux constructions s'opère de la manière suivante (*fig.* 158) : On forme avec les plus gros morceaux de pierre à plâtre crue, telle qu'on la retire du sol, une série de petites voûtes très-rapprochées les unes des autres, et qu'on recouvre de morceaux un peu moins gros; on diminue la grosseur des pierres au fur et à mesure que l'on arrive à la hauteur que doit avoir la masse du four. On allume ensuite dans chaque voûte des fagots ou tout autre combustible analogue susceptible de donner une longue flamme qui, pénétrant dans la masse du four par les interstices laissés entre les morceaux de pierre, dessèche ces dernières en leur faisant perdre une partie de leur eau d'hydratation. Lorsque le plâtre est suffisamment cuit, ce que l'ouvrier reconnait facilement, on le réduit en poudre sous des battes ou mieux à l'aide

de moulins; c'est sous cette forme qu'il est livré au commerce.

Fig. 158.



Quand on veut l'employer pour faire des revêtements, on le délaye avec de l'eau, de manière à former une bouillie que l'on peut appliquer avec facilité. Après quelques instants, la masse s'échauffe un peu. Le sulfate de chaux se combine avec l'eau, dont il peut solidifier une quantité considérable en formant de petits cristaux de sulfate hydraté qui se réunissent de manière à former un corps solide. Le plâtre augmente sensiblement de volume au moment de sa solidification, ce qui le rend précieux pour les mouleurs, parce qu'en effet il pénètre alors dans les plus petites cavités du moule. Le plâtre destiné au moulage des objets délicats doit être cuit avec un grand soin et hors du contact du combustible. On emploie à cet effet des fragments de gypse en fer de lance, qu'on cuit dans des fours analogues à ceux des boulangers, à une température bien inférieure au rouge sombre.

§ 617. Quand on gâche le plâtre avec une dissolution de colle forte, il devient beaucoup plus dur que lorsqu'il a été mêlé avec de l'eau pure. Le produit qui en résulte peut acquérir un beau poli lorsqu'on le frotte avec des corps durs; il porte alors le nom de *stuc*. On peut colorer le stuc en jaune avec de l'hydrate de peroxyde de fer, en vert avec de l'oxyde de chrome, etc. Si l'on veut obtenir des stucs de différentes couleurs, il suffit de mélanger avant leur solidification des masses de plâtre colorées par des oxydes

différents. Le stuc bien poli et convenablement coloré ressemble beaucoup au marbre.

On fabrique encore avec le plâtre un composé plus inaltérable que le stuc, et qui ressemble encore davantage au marbre. On l'obtient en gâchant le plâtre avec une dissolution d'alun de potasse, dans la proportion d'environ 10 parties de ce sel pour 100 parties de plâtre. Quand la masse est solidifiée, on la cuit de nouveau, on la réduit en poudre, et on l'emploie comme le plâtre ordinaire. La prise de ce plâtre exige un temps plus considérable que le plâtre ordinaire, mais il acquiert une plus grande dureté. Le plâtre ainsi préparé, qu'on désigne sous le nom de *plâtre aluné,* forme des ornements qui peuvent résister assez longtemps à l'action de l'eau. Il sert à faire des dalles; mais il convient, pour ce dernier usage, de mêler le plâtre avec du sable qui augmente encore sa dureté.

PHOSPHATES DE CHAUX.

§ 618. L'acide phosphorique s'unit en plusieurs proportions avec la chaux. Les composés tribasiques, c'est-à-dire ceux qui correspondent à l'acide phosphorique ordinaire $PhO^5, 3HO$, sont les mieux connus. Nous indiquerons d'une manière sommaire ces différents composés:

Phosphate de chaux des os. On le rencontre dans le règne animal; il est connu sous le nom d'*apatite*	$PhO^5, 3CaO$;
Phosphate tribasique obtenu en décomposant le phosphate de soude par le chlorure de calcium	$PhO^5, (2CaO, HO)$;
Phosphate acide obtenu en traitant la cendre d'os par l'acide sulfurique	$PhO^5, (CaO, 2HO)$;
Métaphosphate obtenu par la calcination du précédent	PhO^5, CaO.

HYPOCHLORITE DE CHAUX.

§ 619. Ce sel s'obtient en faisant agir de l'acide hypochloreux sur un lait de chaux, et ayant soin toutefois que la chaux soit en excès.

Dans le commerce on donne le nom de *chlorure de chaux* à un mélange d'hypochlorite de chaux, de chlorure de calcium et de

chaux hydratée. Ce mélange s'obtient en faisant agir le chlore gazeux sur la chaux éteinte. A cet effet, on fait arriver un courant de chlore, dans de grandes chambres de maçonnerie aux murailles desquelles on a fixé des tablettes horizontales, recouvertes de chaux éteinte sur une épaisseur de 2 centimètres au plus. On obtient ainsi une matière blanche qui, étant traitée par l'eau, abandonne à ce liquide l'hypochlorite de chaux et le chlorure de calcium, et possède des propriétés décolorantes qui sont utilisées avec avantage dans le blanchiment des étoffes.

Cette propriété de l'hypochlorite de chaux de détruire les matières colorantes d'origine organique étant susceptible d'une importante application, on conçoit que l'acheteur qui en consomme de très-grandes quantités doit en connaître d'avance la valeur.

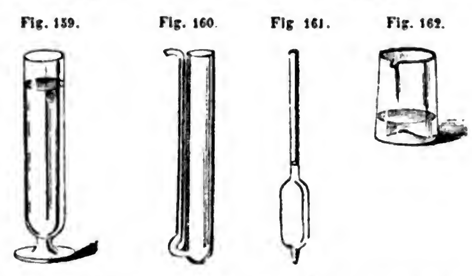
Ces analyses portent le nom d'*essais chlorométriques;* elles ont pour but de rechercher quels sont les poids de ces chlorures qui décolorent un même volume d'une dissolution titrée de matière colorante organique. Les valeurs de ces chlorures seront nécessairement en raison inverse de ces poids.

§ 620. La matière organique à laquelle on donne la préférence est la dissolution de l'indigo dans l'acide sulfurique, parce que la décoloration de cette liqueur se manifeste d'une manière très-tranchée en passant du bleu foncé au jaune.

Cette dissolution normale d'indigo doit être préparée de telle sorte, que 1 litre de la liqueur soit décoloré par 1 litre de gaz chlore bien sec.

Pour arriver à la détermination de ce titre, il faut commencer par préparer une dissolution normale de chlore, résultat auquel on parvient en opérant de la manière suivante : On emplit un flacon de 1 litre de chlore sec à la température de 0 degré et à la pression de $0^m,760$, et on le renverse dans une cuve renfermant une dissolution de potasse caustique très-étendue. Si le gaz est parfaitement pur, le liquide absorbe graduellement le chlore, et finit par remplir entièrement le flacon. Cette dissolution de potasse chlorée qui renferme son propre volume de chlore est employée à établir la valeur de la dissolution normale d'indigo. A cet effet, on étend la dissolution d'indigo de telle sorte, qu'un volume de cette dissolution soit exactement décoloré par un volume égal de la dissolution précédente.

Ces opérations préliminaires étant effectuées, on procède à l'analyse de la substance même. On choisit dans différentes parties de la masse des fragments de chlorure, de manière à se procurer un échantillon homogène, puis on prend dans cette masse 10 grammes que l'on broie dans un mortier de porcelaine avec de l'eau, on verse le tout sur un filtre placé sur un vase jaugeant exactement 1 litre (*fig.* 159). On rince le mortier avec une petite quantité d'eau que l'on jette sur le filtre, et l'on répète ainsi les lavages jusqu'à ce que la totalité des chlorures soit entraînée, en ayant bien soin toutefois de ne pas dépasser le volume de 1 litre. On remplit jusqu'à la division 0 une burette graduée de la dissolution ainsi préparée (*fig.* 160); on prend, d'autre part, avec une pi-


Fig. 159. Fig. 160. Fig. 161. Fig. 162.

pette (*fig.* 161) 50 centimètres cubes de la dissolution normale d'indigo que l'on verse dans un vase légèrement conique (*fig.* 162). On agite le vase avec la main, tout en versant lentement avec la burette le chlorure décolorant; quand on approche du moment de la décoloration, on verse le chlorure goutte à goutte, et l'on arrête aussitôt que la décoloration est complète. Supposons qu'il ait fallu 115 divisions de la burette pour produire la décoloration, le titre du chlorure sera $\frac{100}{115} = 86,9$.

Si l'essai pouvait se faire d'une manière inverse, le nombre de divisions de la liqueur employée ferait immédiatement connaître le titre du chlorure. Il ne saurait néanmoins en être ainsi, car la liqueur d'indigo dont on fait usage étant acide, les premières portions dégageant une plus grande quantité de chlore que celle qui serait nécessaire pour détruire la matière colorante qui se trouve sur son passage, il y aurait perte de chlore et l'essai serait inexact. On n'a rien à redouter, au contraire, lorsqu'on verse le chlorure dans

la liqueur colorée, le chlore se trouvant toujours en présence d'un excès d'indigo.

§ 621. La dissolution normale d'indigo pouvant s'altérer facilement, et par suite entrainer à des erreurs, on la remplace aujourd'hui par une dissolution d'acide arsénieux dans l'acide chlorhydrique. Cette dissolution s'obtient en traitant 4,439 d'acide arsénieux pur par l'acide chlorhydrique, on étend d'eau cette dislution, de manière à lui faire occuper très-exactement le volume de 1 litre. L'emploi de cette liqueur arsénieuse est basé sur la propriété que possède le chlore de transformer l'acide arsénieux en acide arsénique. Il est facile de se rendre compte du moment où la transformation est complète; car, si l'on a eu soin de colorer la liqueur par quelques gouttes d'indigo, la décoloration se manifeste aussitôt que le chlore arrive en excès, et seulement à cette époque l'action du chlore s'exerçant de préférence sur l'acide arsénieux. Le premier essai ne doit être considéré que comme approximatif; il est bon, pour obtenir un résultat exact, de le recommencer et de n'ajouter les quelques gouttes de dissolution d'indigo destinées à colorer la liqueur arsénieuse que lorsqu'on approche de la saturation, ce que l'essai précédent a permis de connaître.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE CHAUX.

§ 622. Les sels de chaux se reconnaissent aux caractères suivants :

Ils ne sont pas précipités par l'ammoniaque, ils le sont, au contraire, par les carbonates alcalins.

Avec l'acide sulfurique ou les sulfates solubles, on obtient un précipité blanc si les dissolutions sont suffisamment concentrées.

Avec l'acide oxalique et les oxalates de potasse ou d'ammoniaque, il se forme un précipité blanc qui se manifeste dans des dissolutions même très-étendues. Le dépôt, insoluble dans l'acide acétique, se redissout facilement dans les acides azotique et chlorhydrique.

La potasse ou la soude donnent un précipité blanc de chaux hydratée, si les liqueurs sont concentrées.

Les sels de chaux communiquent à la flamme de l'alcool une flamme jaune-rougeâtre différente de celle que lui donnent les composés du strontium.

TRENTE-QUATRIÈME LEÇON.

MAGNÉSIUM. — ALUMINIUM.

Extraction et propriétés du magnésium. — Oxyde de magnésium ou magnésie. — Chlorure de magnésium. — Sulfate de magnésie. — Silicates de magnésie. — Carbonate de magnésie. — Phosphate de magnésie. — Phosphate ammoniaco-magnésien. — Caractères des sels de magnésie. — Extraction et propriétés de l'aluminium. — Oxyde d'aluminium ou alumine. — Chlorure d'aluminium. — Sulfate d'alumine. — Aluns. — Argiles. — Généralités sur la fabrication des poteries. — Caractères des sels d'alumine.

MAGNÉSIUM.

§ 623. Les oxydes formés par les métaux terreux résistant à l'action des piles les plus énergiques, Davy pensa qu'on pourrait obtenir les radicaux des terres en faisant réagir la vapeur de potassium sur ces composés préalablement soumis à l'action d'une température élevée. L'expérience n'eut aucun succès, et jusqu'en 1827 il fut impossible d'isoler les métaux terreux, bien que leur existence parût incontestable, lorsque Wölher, remplaçant les oxydes par les chlorures correspondants, démontra que ces derniers étaient facilement décomposés par le potassium à une température peu élevée, et obtint ainsi quelques-uns de ces radicaux. En faisant l'application de ce principe, d'une simplicité parfaite, M. Bussy se procura le magnésium en plaçant au fond d'un creuset de platine des globules de potassium aplatis, et par-dessus du chlorure de magnésium anhydre en fragments. Le creuset étant recouvert de son couvercle qu'on y fixe à l'aide de fils de fer, on élève la température au moyen d'une lampe à alcool. La réaction s'accomplit un peu au-dessus du rouge sombre avec une vive déflagration qui projetterait au loin le couvercle s'il n'était pas solidement attaché. Le potassium se substitue au magnésium qu'il met en liberté. On sépare ce dernier du chlorure de potassium en

traitant par l'eau la masse refroidie; le magnésium reste alors sous la forme de globules métalliques.

Plus récemment, Bunsen s'est procuré le magnésium en décomposant le chlorure anhydre de ce métal par la pile.

§ 624. Les globules de magnésium obtenus par l'action de la pile présentent une texture tantôt lamelleuse, tantôt grenue : dans le premier cas, le métal est d'un blanc d'argent; dans le second, il est plus mat et présente une teinte bleuâtre. Sa densité est de 1,743. Il fond à une chaleur rouge modérée. Complétement inaltérable à l'air sec, il se ternit promptement dans l'air humide, en se recouvrant d'une couche d'hydrate de magnésie.

Chauffé au rouge, il brûle dans l'air avec un vif éclat, en se transformant en magnésie. Ce dégagement de lumière est des plus remarquables quand la combustion se fait dans l'oxygène. Il décompose très-lentement l'eau froide et pure, mais très-rapidement lorsqu'elle est acidulée. L'acide sulfurique concentré le dissout très-difficilement; il en est de même d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant.

Il s'enflamme lorsqu'on le chauffe dans le chlore et la vapeur de brome. Sa combustion dans les vapeurs d'iode et de soufre est très-vive.

MAGNÉSIE.

§ 625. Le magnésium forme avec l'oxygène une seule combinaison, qu'on désigne sous le nom de *magnésie*.

La magnésie ne se rencontre pas à l'état libre dans la nature; elle existe dans les eaux de la mer, combinée à l'acide sulfurique et au chlore. On la trouve également à l'état de carbonate, tantôt pur, tantôt associé au carbonate de chaux.

On l'obtient par différents moyens. Le premier consiste à verser dans une dissolution d'un sel de magnésie de la potasse caustique; mais le précipité de magnésie qui se forme étant très-difficile à laver, on préfère remplacer la potasse par son carbonate. On obtient de la sorte un précipité blanc, pulvérulent, d'hydrocarbonate de magnésie plus facile à laver que le précédent. C'est à l'aide de cet hydrocarbonate, que l'on trouve dans le commerce en très-grande abondance, que l'on prépare la magnésie. Il suffit de le calciner dans un creuset à l'abri du contact de l'air, l'acide carbonique se dégage, et l'on obtient la magnésie, qui se présente sous

la forme d'une poudre très-légère. Cette magnésie, parfaitement pure, est généralement connue sous le nom de *magnésie calcinée*.

On pourrait obtenir un produit plus dense et plus cohérent en décomposant l'azotate par la chaleur.

§ 626. La magnésie se présente sous la forme d'une poudre blanche très-légère, infusible aux plus hautes températures qu'il nous soit possible de produire dans nos fourneaux; elle est fusible à la température dégagée dans le chalumeau à gaz hydrogène et oxygène.

Elle est très-peu soluble dans l'eau; néanmoins, l'eau qui a séjourné quelque temps sur la magnésie caustique verdit le sirop de violettes et ramène au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide. Elle est précipitée de ses dissolutions par la chaux; elle est insoluble dans la potasse et la soude.

La magnésie anhydre a pour formule

$$MgO.$$

Lorsqu'elle est mise en contact avec l'eau, elle ne s'échauffe pas, mais elle s'y unit graduellement en formant un monohydrate que l'on représente par la formule

$$MgO + HO.$$

Par la chaleur, on peut lui faire perdre cet équivalent d'eau, et le ramener à l'état d'oxyde anhydre.

La magnésie est employée comme contre-poison de l'acide arsénieux; elle forme avec ce dernier une combinaison insoluble qui n'exerce par conséquent plus d'action sur l'économie animale.

§ 627. Le *chlorure de magnésium* s'obtient en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange de charbon et de magnésie chauffé au rouge. On l'obtient encore en faisant réagir l'acide chlorhydrique sur l'hydrocarbonate de magnésie; dans ce cas il est hydraté par l'évaporation à siccité, il se dépose des cristaux qui ont pour formule

$$MgCl + 5HO.$$

Ce composé possède une saveur amère; il est très-déliquescent. L'alcool en dissout la moitié de son poids.

Le chlorure de magnésium hydraté se décompose sous l'influence de la chaleur; de l'acide chlorhydrique se dégage, et de la ma-

gnésie reste pour résidu. C'est à cette décomposition qu'il faut rapporter la présence de l'acide chlohydrique dans les dernières portions recueillies dans la distillation de l'eau.

§ 628. Le magnésium se combine également avec le brome et l'iode, et forme des combinaisons qui ont beaucoup de ressemblance avec le chlorure hydraté.

SULFATE DE MAGNÉSIE.

§ 629. Ce sel existe en dissolution dans quelques eaux minérales et notamment dans celles de Sedlitz, de Pullna en Bohême, et dans celles d'Epsom en Angleterre. Il est employé fréquemment en médecine comme purgatif. La formation du sulfate de magnésie paraît résulter de la réaction du sulfate de chaux sur le calcaire magnésien; tel est du moins le résultat qu'on obtient lorsqu'on fait digérer des eaux chargées de sulfate de chaux sur du carbonate de magnésie. On peut le retirer des eaux qui le contiennent en les soumettant à une évaporation spontanée ou en les concentrant par la chaleur.

Le sulfate de magnésie peut s'obtenir également en traitant le carbonate de magnésie naturel ou des calcaires très-riches en magnésie, tels que la dolomie, par l'acide sulfurique.

Le sulfate de magnésie cristallise à la température ordinaire sous la forme de prismes allongés; ces cristaux ont pour formule

$$MgO, SO^3 + 7HO.$$

Si la cristallisation s'opère à une température élevée, les cristaux contiennent 6 équivalents d'eau; à une température inférieure à zéro, on obtient de gros cristaux que l'on représente par

$$MgO, SO^3 + 12HO.$$

Le sulfate de magnésie possède une saveur très-amère. Il est efflorescent; par l'action de la chaleur, il éprouve la fusion aqueuse; à 240 degrés il retient encore 1 équivalent d'eau qu'on peut lui faire perdre à une température plus élevée sans le décomposer; il fond à la chaleur rouge.

Le sulfate de magnésie est susceptible de se combiner avec les sulfates alcalins, il donne alors naissance à des sels doubles qui cristallisent avec facilité. On rencontre dans les eaux mères des

salines des cristaux de sulfate double de magnésie et de potasse qui ont pour formule

$$MgO, SO^3 + KO, SO^3 + 6HO,$$

qui ne diffère du sel cristallisé à la température ordinaire qu'en ce que 1 équivalent d'eau s'y trouve remplacé par 1 équivalent du sulfate alcalin.

§ 630. Les *silicates de magnésie* sont très-nombreux ; ils sont généralement combinés avec de l'eau ; ils sont connus des minéralogistes sous des noms différents, tels que l'*écume de mer*, le *talc*, la *serpentine*, qui est un silicate de magnésie combiné avec de l'hydrate de la même base. Le *péridot*, le *pyroxène* et l'*amphibole* qui constituent des roches anciennes, sont des silicates de magnésie combinés à d'autres silicates.

§ 631. Le *carbonate de magnésie* existe tout formé dans la nature ; on le rencontre soit à l'état de masse compacte, soit cristallisé en rhomboèdres entièrement isomorphes avec le spath d'Islande. M. de Senarmont est parvenu à le reproduire récemment par double décomposition. On le trouve encore à l'état de combinaison avec le carbonate de chaux. Les minéralogistes lui donnent alors le nom de *dolomie ;* il a pour formule

$$CaO, CO^2 + MgO, CO^2.$$

Haidinger a jeté du jour sur la formation de ce produit au moyen de l'expérience suivante : Si l'on chauffe dans un tube de verre scellé à la lampe un mélange de carbonate de chaux et de sulfate de magnésie dissous dans l'eau, il se forme de la dolomie et du sulfate de chaux. Nous avons vu plus haut, § 629, qu'à une basse température c'est le phénomène inverse qui se produit.

Le carbonate de magnésie est insoluble dans l'eau ; on peut l'obtenir dans les laboratoires en versant un carbonate alcalin dans la dissolution d'un sel de magnésie ; il se forme un précipité blanc qui est un hydrocarbonate magnésien. On le rencontre dans le commerce sous la forme de pains carrés très-légers ; il est alors connu sous le nom de *magnésie blanche* (*magnesia alba*). Cet hydrocarbonate a pour formule

$$3(MgO, CO^2) + MgO, HO.$$

On peut obtenir un bicarbonate de magnésie en faisant passer un

courant d'acide carbonique jusqu'à dissolution complète dans de l'eau tenant en suspension du carbonate de magnésie; on obtient, dans cette circonstance, du bicarbonate de magnésie. La dissolution de ce bicarbonate abandonnée à l'air laisse dégager une partie de son acide carbonique, et il se dépose du carbonate de magnésie hydraté.

§ 632. Le *phosphate de magnésie*, produit par double décomposition, a pour formule

$$(2MgO, HO)PhO^5 + Aq.$$

Si, dans cette substance, on remplace la molécule d'eau basique par une molécule d'oxyde d'ammonium, on obtient un composé qui se dépose graduellement de l'urine à mesure qu'elle se putréfie, et qu'on rencontre en outre dans un grand nombre de calculs urinaires. La composition de ce phosphate est exprimée par la formule

$$(2MgO, AzH^4O)PhO^5 + Aq.$$

Ce sel offre beaucoup d'intérêt dans l'analyse chimique, car c'est ordinairement sous cette forme qu'on précipite la magnésie de ses dissolutions pour la doser.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE MAGNÉSIE.

§ 633. Les sels de magnésie possèdent une saveur amère très-prononcée.

Leurs dissolutions donnent :

Avec les bicarbonates de potasse ou de soude, pas de précipité à froid, précipité de carbonate à chaud;

Avec les carbonates alcalins neutres, on obtient un précipité blanc d'hydrocarbonate de magnésie;

Avec la potasse ou la soude, il se forme un précipité blanc d'hydrate insoluble dans un excès du réactif.

L'ammoniaque donne, avec une dissolution neutre, un précipité blanc identique au précédent. Si la liqueur contient un sel ammoniacal, ou bien si la liqueur est suffisamment acide pour former avec l'ammoniaque un sel ammoniacal, il ne se produit pas de précipité.

Le carbonate d'ammoniaque ne précipite pas à froid les sels de magnésie, la précipitation est fort incomplète à chaud.

Le phosphate de soude, en présence des sels ammoniacaux, donne un précipité cristallin de phosphate ammoniaco-magnésien.

Enfin au chalumeau, les sels de magnésie humectés avec de l'azotate de cobalt, donnent par la calcination une masse couleur de chair.

ALUMINIUM.

§ 634. On peut se procurer l'aluminium par deux méthodes applicables à l'extraction de tous les métaux de ce groupe. La première et la plus ancienne, que nous avons indiquée § 623, dont on doit la découverte à M. Wöhler, consiste à décomposer le chlorure d'aluminium anhydre par le potassium, en introduisant les matières disposées par couches alternatives dans un creuset de platine chauffé à la température de la lampe. Cette méthode, modifiée récemment par M. Deville, et appliquée par lui sur une grande échelle, a permis à ce chimiste d'étudier d'une manière aussi complète que possible les propriétés de ce curieux métal. Le second procédé, calqué sur la méthode de préparation du magnésium imaginée par M. Bunsen, et qui consiste à faire agir la pile sur le chlorure double de sodium et d'aluminium, a permis également à M. Deville de se procurer ce métal en assez grande quantité.

Nous allons décrire successivement ces deux méthodes d'une manière suffisamment détaillée pour les faire nettement comprendre.

§ 635. Pour obtenir l'aluminium à l'aide du sodium, on prend un gros tube de verre de 4 centimètres de diamètre environ; on y introduit 200 à 300 grammes de chlorure d'aluminium qu'on isole entre deux tampons d'amiante; puis par l'une des extrémités du tube on fait arriver de l'hydrogène bien purgé d'air et sec. On chauffe dans le courant du gaz le chlorure d'aluminium à l'aide de quelques charbons, afin de chasser l'acide chlorhydrique, ainsi que les chlorures de soufre et de silicium dont il est toujours imprégné. On introduit ensuite dans le tube des nacelles de porcelaine, aussi grandes que possible, contenant chacune quelques grammes de sodium préalablement écrasé entre deux feuilles de papier à filtre bien sec. Le tube étant plein d'hydrogène, on fond le sodium, on chauffe le chlorure d'aluminium qui distille et se décompose au contact du métal alcalin avec une incandescence que l'on mo-

dère au point de la rendre nulle. L'opération est terminée lorsque tout le sodium a disparu et que le chlorure de sodium formé a absorbé assez de chlorure d'aluminium pour en être saturé.

On retire les nacelles du tube de verre: on les introduit dans un gros tube de porcelaine muni d'une allonge et traversé par un courant d'hydrogène sec, puis on chauffe au rouge vif. Le chlorure d'aluminium, qui est très-volatil, distille sans décomposition; on le recueille dans l'allonge; on trouve après l'opération, dans chaque nacelle, tout l'aluminium rassemblé en petits culots; on les lave ensuite dans l'eau pour en séparer un peu de sel et de silicium qui s'étaient formés aux dépens du vase. Enfin, pour réunir tous les petits culots en un seul, on fait fondre du chlorure d'aluminium et de sodium dans un creuset de porcelaine, et quand les vapeurs d'acide chlorhydrique ont disparu, on introduit l'aluminium et l'on chauffe jusqu'à une température voisine de la fusion de l'argent; l'aluminium se réunit en un seul culot qu'on laisse refroidir. On sépare le fondant par décantation, et quand l'aluminium est complétement froid, on le lave avec de l'eau pour enlever le chlorure double qui est adhérent à sa surface. L'aluminium ainsi obtenu est extrêmement pur. Dans le cas où l'aluminium renferme des substances étrangères, M. Deville conseille, pour s'en débarrasser, de le chauffer avec du nitre à la température d'un fourneau d'essai.

§ 636. Pour obtenir l'aluminium à l'aide de la pile, on opère de la manière suivante :

On chauffe dans une capsule, à la température de 200 degrés environ, 2 parties de chlorure d'aluminium et 1 partie de sel marin sec et pulvérisé. La combinaison s'effectue bientôt avec dégagement de chaleur et l'on obtient un liquide très-fluide. C'est ce liquide que l'on soumet à l'action de la pile.

On prend, à cet effet, un creuset en porcelaine vernie que l'on place dans un creuset de terre; le tout est fermé d'un couvercle percé d'une fente longitudinale destinée à donner passage à une lame de platine large et épaisse qui sert d'électrode négative, et d'un autre trou plus large destiné à introduire, à frottement, un vase poreux qui est maintenu un peu au-dessus du fond du creuset et dans lequel on place un cylindre de charbon servant d'élément électropositif. Ce vase a aussi pour but de retenir les parcelles de

charbon qui, en se détachant, se mélangeraient à l'aluminium formé.

L'appareil étant convenablement disposé, on fait arriver le courant électrique produit par deux éléments de la pile de Bunsen, à travers le chlorure d'aluminium et de sodium, que l'on maintient constamment fondu. L'aluminium qui se produit se dépose sur la lame de platine, et lorsque cette dernière est suffisamment chargée du dépôt métallique et salin, on l'enlève du creuset pour l'en détacher, et l'on introduit de nouveau la lame dans le courant.

Lorsque la quantité de métal brut obtenu de cette façon sur la plaque de platine est en quantité suffisante, on l'introduit dans un creuset de porcelaine qui est lui-même placé dans un creuset de terre, et on le soumet à la fusion. Après le refroidissement, on reprend par l'eau qui dissout le sel marin, et l'on obtient une poudre métallique, grise, qu'on réunit en culots par plusieurs fusions successives, en employant comme fondant le chlorure double d'aluminium et de sodium.

§ 637. L'aluminium est un métal d'un beau blanc, présentant une teinte un peu bleuâtre par rapport à l'argent. Il est très-ductile, très-malléable, susceptible d'être étiré en fils très-minces et jouit d'une grande ténacité. Il possède une sonorité remarquable qu'on ne rencontre dans aucun autre métal simple, et que présentent seulement quelques alliages. Frotté entre les doigts, il exhale une très-légère odeur ferrugineuse. Il conduit très-bien l'électricité; sous ce rapport, il est comparable à l'argent. C'est un métal très-fusible; son point de fusion est intermédiaire entre celui du zinc et celui de l'argent.

La densité de l'aluminium est égale à 2,56. Cette densité s'accroît par le laminage jusqu'à devenir égale à 2,67, ce qui explique les différences qu'on observe entre les propriétés du métal, selon qu'il est recuit ou écroui.

L'oxygène, de même que l'air, ne lui fait subir aucune altération sensible à la température ordinaire; il en est de même à une température élevée. On peut le soumettre à la température la plus élevée qu'on puisse développer dans un fourneau de coupelle sans craindre de l'oxyder.

L'eau n'exerce aucune action sur l'aluminium, soit à la température ordinaire, soit à la température de l'ébullition. Il ne la dé-

compose pas à la température rouge sombre; mais à une température beaucoup plus élevée, le métal la décompose et se recouvre à sa surface d'une très-légère pellicule d'alumine.

L'acide azotique faible ou concentré n'agit pas à la température ordinaire sur l'aluminium. Il l'attaque très-faiblement à la température de l'ébullition. Il en est de même de l'acide sulfurique.

Le véritable dissolvant de l'aluminium est l'acide chlorhydrique faible ou concentré. La dissolution est rapide et l'action très-énergique. L'acide chlorhydrique gazeux l'attaque également et produit du chlorure d'aluminium très-volatil. L'hydrogène sulfuré n'exerce aucune action sur l'aluminium.

Mis en contact avec une dissolution très-étendue de potasse ou de soude, on observe un dégagement d'hydrogène, et il se forme de l'alumine. Il est inattaquable par les alcalis monohydratés.

L'aluminium, comme le fer, ne s'allie pas au mercure; il prend par la fusion à peine quelques traces de plomb qui s'en séparent par le refroidissement et qu'on retrouve à la partie inférieure du culot d'aluminium. Il donne avec le cuivre des alliages légers, très-durs et cassants. Il s'unit également avec le fer et l'argent.

Il forme avec le carbone et surtout avec le silicium une combinaison analogue à la fonte; cette combinaison est grise, grenue, cassante et susceptible de cristalliser.

Les propriétés intéressantes que nous venons de rappeler permettront de tirer un parti fort avantageux de ce métal dans les applications, lorsqu'on pourra se le procurer d'une manière véritablement industrielle.

ALUMINE.

§ 638. L'aluminium forme avec l'oxygène une seule combinaison, connue depuis longtemps et désignée sous le nom d'*alumine*.

Cet oxyde, combiné en diverses proportions à la silice, constitue les produits importants connus sous le nom d'*argiles*; il entre aussi dans la composition d'un grand nombre de minéraux.

Plusieurs pierres précieuses employées dans la bijouterie, et entre autres le *rubis* et le *saphir*, ne sont autre chose que de l'alumine colorée par quelques oxydes métalliques. Il en est de même du *corindon*, qui est de l'alumine pure, incolore et cristallisée, et de l'*émeri*, qui doit sa coloration à de l'oxyde de fer. Toutes ces

substances sont, ainsi que l'alumine calcinée, inattaquables par les acides et les alcalis.

L'alumine peut s'obtenir soit anhydre, soit en combinaison avec l'eau. On peut facilement se la procurer sous cette dernière forme en décomposant le sulfate d'alumine ou l'alun en dissolution dans l'eau par l'ammoniaque ou mieux par le carbonate d'ammoniaque; il se forme un précipité gélatineux qui est de l'alumine hydratée. Si on la chauffe jusqu'à une température voisine du rouge, elle perd son eau d'hydratation et constitue alors l'alumine anhydre.

On peut encore obtenir directement l'alumine anhydre en décomposant par la chaleur le sulfate d'alumine et d'ammoniaque ou l'alun ammoniacal; il reste dans le creuset qui a servi à opérer la calcination une matière blanche très-légère, qui est l'alumine anhydre. Nous avons indiqué, § 271, comment Ebelmen s'est procuré cet oxyde à l'état de cristaux.

L'alumine hydratée est insoluble dans l'eau; elle se dissout facilement dans les acides, ainsi que dans une dissolution de potasse ou de soude; dans ce dernier cas, si l'on évapore lentement la liqueur, on obtient un composé cristallin qui a pour formule

$$KO, Al^2O^3,$$

et qui est de l'aluminate de potasse.

La solubilité de l'alumine dans l'ammoniaque est très-faible, néanmoins on ne saurait se servir de ce réactif pour précipiter l'alumine s'il s'agissait de la doser; il faut dans ce cas employer le carbonate ou le sulfhydrate d'ammoniaque, qui n'exercent aucune action dissolvante sur l'alumine.

L'alumine anhydre et chauffée au rouge devient insoluble dans les acides et dans la potasse ou la soude.

L'alumine hydratée s'unit aux matières colorantes d'origine organique, et donne naissance à des composés de couleurs très-variées qu'on emploie dans la peinture sous le nom de *laques*.

§ 639. L'alumine est infusible au feu de forge le plus violent; mais elle fond à la température produite par le chalumeau à gaz hydrogène et oxygène. Quand on soumet l'alun, mêlé avec une faible quantité de chromate de potasse, à l'action de cette température, on obtient de véritables rubis artificiels, mais qui ont un trop petit volume pour qu'on puisse en tirer parti.

L'alumine mêlée avec de la silice, un peu d'oxyde de fer et de carbonate de chaux, constitue les terrains dits *argileux*.

Un mélange de silice et d'alumine avec des traces d'oxyde de fer forme la base de toutes les argiles, substances qui doivent à l'alumine la propriété qu'elles ont de faire pâte avec l'eau.

L'alumine a pour formule

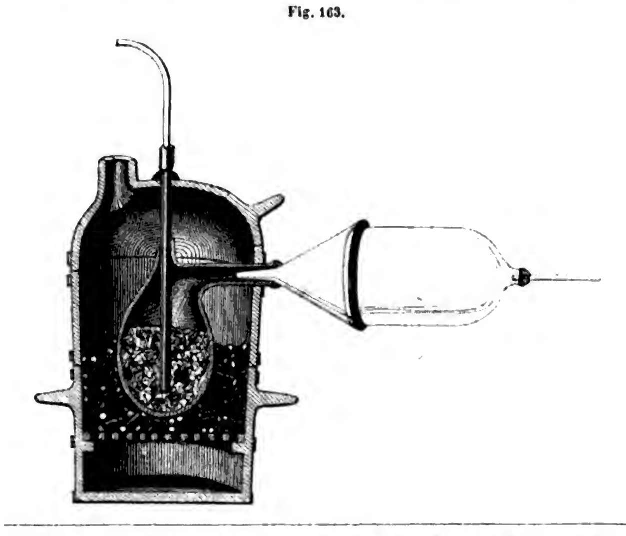
$$Al^2O^3.$$

L'hydrate d'alumine se rencontre dans la nature; il est désigné par les minéralogistes sous les noms de *gibsite*, et de *diaspore*.

§ 640. Le *chlorure d'aluminium* s'obtient en faisant passer un courant de chlore sec sur un mélange d'alumine et de charbon chauffé au rouge.

On prend à cet effet de l'alumine calcinée et du charbon en poudre fine dont on forme avec une huile grasse une pâte épaisse que l'on chauffe dans un creuset de terre. Le produit, réduit en petites boulettes, est introduit dans une cornue de grès tubulée [1] (*fig.* 163)

Fig. 163.



[1] Ces cornues ont été employées par Ebelmen dans la préparation du chlorure de silicium.

en ayant bien soin de ne pas prendre celles qui sont vernies intérieurement. Lorsque la cornue a été chauffée au rouge sombre, on fait passer un courant de chlore très-rapide qui chasse d'abord l'eau des appareils et fournit ensuite le chlorure d'aluminium. On recueille alors le produit qui se forme. Le récipient dont on se sert est une cloche en verre munie d'une douille que l'on fait pénétrer dans le col de la cornue. On ferme l'extrémité béante de la cloche avec un entonnoir dont le bord évasé est maintenu contre la cloche au moyen d'un lut ou d'une bande de papier collé. Pour que la douille ne s'engorge pas, il faut qu'elle s'échauffe fortement pendant l'opération, et que, par conséquent, la partie du col de la cornue qui sort du fourneau n'ait que 5 à 6 centimètres de longueur. Au moyen de cet appareil, on peut préparer d'assez grandes quantités de chlorure d'aluminium. Il faut avoir grand soin d'allumer le jet de vapeur d'oxyde de carbone qui sort de l'appareil, à cause des propriétés toxiques de ce gaz.

§ 641. Le chlorure d'aluminium se présente sous la forme de lamelles cristallines incolores, demi-transparentes lorsqu'il est pur, mais ordinairement colorées en jaune verdâtre en raison d'une petite quantité de chlorure de fer. Il fume à l'air, en absorbe l'humidité et se liquéfie. Il se dissout dans l'eau avec bruit et chaleur; il se volatilise à une température peu supérieure à 100 degrés.

Il est représenté par la formule

$$Al^2Cl^3.$$

§ 642. Le *bromure d'aluminium* s'obtient par un procédé semblable.

On ne connaît pas l'iodure anhydre.

§ 643. L'aluminium brûle dans la vapeur de soufre et produit un sulfure dont la composition correspond à celle de l'alumine. L'eau le décompose brusquement avec dégagement de chaleur, de l'alumine se dépose et du gaz sulfhydrique se dégage.

De tous les sels d'alumine les plus importants sont le sulfate et le silicate.

SULFATE D'ALUMINE.

§ 644. L'alumine gélatineuse se dissout facilement dans l'acide sulfurique et forme un sel très-soluble, déliquescent, qui cristallise

avec beaucoup de difficulté. En grand, on obtient ce sel en chauffant le silicate d'alumine connu sous le nom de *kaolin* avec de l'acide sulfurique concentré.

Ce sel est blanc, très-déliquescent, rougit le tournesol et se dissout dans un poids d'eau moindre que le sien. Il cristallise tantôt en feuilles minces, tantôt en houppes soyeuses. Sous l'influence de la chaleur il perd son eau de cristallisation et tombe en poussière. Une forte chaleur le décompose entièrement; l'alumine reste alors pour résidu.

A l'état cristallin, le sulfate d'alumine a pour formule

$$3SO^3, Al^2O^3 + 18HO.$$

Le sulfate anhydre a pour formule

$$3SO^3, Al^2O^3.$$

La nature nous présente une autre espèce de sulfate d'alumine connue sous le nom de *websterite*. C'est un sous-sulfate représenté par la formule

$$SO^3, Al^2O^3.$$

ALUNS.

§ 645. On désigne sous ce nom des composés représentés par la formule générale

$$3SO^3, M^2O^3 + SO^3, MO + 24HO.$$

Quand on mélange des dissolutions concentrées de sulfate de potasse et de sulfate d'alumine, il se dépose bientôt, surtout en agitant la liqueur avec une baguette, de petits cristaux octaédriques qui ont pour formule

$$SO^3, KO + 3SO^3, Al^2O^3 + 24HO.$$

C'est l'alun à base de potasse.

Quand on opère sur des masses un peu considérables, on peut obtenir des cristaux volumineux, mais qui s'enchevêtrent ordinairement l'un dans l'autre ainsi que le représente la *fig*. 164. Il se présente ordinairement sous forme d'octaèdres. L'alun est plus soluble à chaud qu'à froid. Soumis à l'action de la chaleur, il fond

dans son eau de cristallisation, puis se dessèche en une masse blanche, poreuse, qui présente la forme d'un champignon (*fig*. 165).



Fig. 164.





Fig. 165.

L'alun ainsi calciné ne contient plus d'eau, il en est très-avide; on l'emploie quelquefois pour cautériser.

A une température élevée, il est détruit et laisse pour résidu de l'aluminate de potasse. Chauffé avec du charbon, il forme un pyrophore très-inflammable,

§ 646. On peut obtenir l'alun,

1°. Par l'union directe du sulfate d'alumine et du sulfate de potasse, ainsi que nous l'avons dit plus haut.

2°. En exposant au contact de l'air des schistes argileux imprégnés de pyrites de fer. Il se forme tout à la fois, par l'absorption de l'oxygène atmosphérique, du sulfate de fer et du sulfate d'alumine. Si la matière est trop compacte et pauvre en principes combustibles, on y mélange de la houille, du menu bois ou des fagots, et l'on en forme des tas très-étendus. On met le feu au centre du tas et l'on conduit la combustion avec lenteur. Les cendres sont lessivées et soumises à l'évaporation. Le sulfate de fer

cristallise le premier, tandis que le sulfate d'alumine, qui est beaucoup plus soluble, reste dans les eaux mères; il suffit de le mêler avec du sulfate de potasse pour obtenir l'alun.

3°. On prépare en Italie un alun connu sous le nom d'*alun de Rome*, en calcinant un composé désigné sous le nom d'*alunite*, ou pierre d'alun.

Il a pour formule

$$3(SO^3, Al^2O^3) + SO^3, KO + 9HO.$$

Par la calcination l'eau se dégage, 2 équivalents d'alumine se séparent, il reste alors un mélange d'alumine et d'alun ordinaire

$$2Al^2O^3 + (3SO^3, Al^2O^3 + SO^3, KO),$$

qu'on peut séparer au moyen de l'eau, qui ne dissout que l'alun. Cet alun retient toujours un léger excès d'alumine et cristallise en cubes.

Quand on ajoute de la potasse en quantité convenable à l'alun, on obtient un précipité qui a la composition de l'alunite.

On peut obtenir un autre alun en remplaçant le sulfate de potasse par le sulfate d'ammoniaque.

Il a pour formule

$$3SO^3, Al^2O^3 + SO^3, AzH^4O + 24HO.$$

En remplaçant l'alumine par le peroxyde de fer, l'oxyde de chrome, le sesquioxyde de manganèse, etc., on obtient une série de composés qui ont la même constitution que l'alun et qui sont représentés par les formules

$$3SO^3, Fe^2O^3 + SO^3, KO + 24HO,$$
$$3SO^3, Cr^2O^3 + SO^3, KO + 24HO,$$
$$3SO^3, Mn^2O^3 + SO^3, KO + 24HO.$$

L'alun est employé par les teinturiers pour fixer sur les étoffes les matières colorantes d'origine organique qui sont solubles dans l'eau. On s'en sert dans l'impression des tissus, le collage des papiers, la clarification des eaux, etc.

ARGILES ET POTERIES.

§ 647. On donne le nom d'*argiles* à des combinaisons en proportions variables de silice et d'alumine.

Ces argiles, lorsqu'elles sont pures, possèdent les caractères suivants: Elles se délayent facilement dans l'eau et s'y réduisent en une espèce de bouillie qui, ramenée à l'état de pâte consistante, présente de l'onctuosité, se laisse pétrir dans les doigts et jouit de la propriété de conserver toutes les formes qu'on lui donne. Cette matière possède en un mot une plasticité considérable. Cette pâte, desséchée, conserve de la solidité; elle en acquiert bien plus encore lorsqu'on la chauffe au rouge, et devient tellement dure, qu'elle fait feu au briquet; mais alors elle ne peut plus faire pâte avec l'eau.

Non-seulement l'action du feu durcit les argiles, mais elle leur fait éprouver une diminutiom de volume qu'on désigne sous le nom de *retrait;* elles perdent alors toute leur eau qu'elles ne peuvent abandonner toutefois entièrement qu'à un feu violent.

Cuite ou simplement desséchée, l'argile happe fortement à la langue, propriété qui tient à ce que cette substance est traversée par une infinité de canaux capillaires qui, absorbant l'eau qui lubrifie la langue, produisent un véritable vide et déterminent une adhérence plus ou moins forte entre la langue et l'objet.

Les argiles renferment souvent, outre la silice et l'alumine, des oxydes de fer et de manganèse, de la potasse, de la soude ou de la chaux; elles deviennent alors fusibles à une température élevée.

On distingue plusieurs variétés d'argiles. La *collyrite*, le *kaolin* et l'*argile plastique* sont presque entièrement formés de silice et d'alumine; ils sont infusibles.

L'*argile smectique,* l'*argile figuline* et la *marne* renferment une certaine quantité d'oxydes métalliques et peuvent fondre à une température élevée.

Suivant la nature des matières qu'elles renferment, ces argiles peuvent servir à la fabrication des briques, des poteries communes, des faïences et des porcelaines fines.

§ 648. En raison de sa plasticité considérable et du durcissement qu'elle acquiert par la cuisson, l'argile forme la base de toutes les poteries; mais à côté de ces deux qualités si précieuses viennent

se placer deux propriétés qui ne sauraient permettre son emploi pour la confection d'objets d'un usage journalier dans les arts ou l'économie domestique. La première est le retrait plus ou moins considérable qu'elle éprouve de la part de la cuisson, retrait qui tend à produire la déformation des vases façonnés avec cette substance; la seconde est sa porosité, qui laisserait évidemment suinter à travers ses parois les liquides qu'on y déposerait. On fait disparaître le premier inconvénient en ajoutant à l'argile une substance désignée sous le nom de *ciment*, qui, diminuant sa plasticité, rend aussi son retrait moins considérable; on peut remédier au second en les recouvrant d'un enduit vitrifiable, véritable vernis qui les rend entièrement imperméables.

Toute poterie nécessite donc pour sa confection l'emploi de l'argile et d'une substance dégraissante, qui, par leur mélange, servent à former la pâte destinée à façonner l'objet, et d'un vernis, ou couverte, destiné à l'imperméabiliser et à rendre, en outre, sa surface plus polie et plus agréable à l'œil.

§ 649. Les poteries peuvent se diviser en deux grandes classes. La première comprend celles dont la pâte éprouvant, à la cuisson, un commencement de ramollissement, devient compacte et imperméable aux liquides : telles sont les diverses espèces de porcelaines et les grès cérames. A la seconde appartiennent toutes les poteries dont la pâte reste poreuse après la cuisson; ce sont les faïences et les poteries communes, qu'on désigne généralement sous le nom de *terres cuites*.

La base de la porcelaine est le kaolin, silicate d'alumine qui provient de la décomposition des roches feldspathiques et des granits très-riches en feldspath. Le feldspath est un silicate double d'alumine et de potasse qui, se désagrégeant sous l'influence de l'air et de l'eau, se sépare en silicate alcalin et silicate terreux; les eaux ont entraîné dans le sol le silicate de potasse destiné à fournir aux végétaux la potasse nécessaire à leur développement, tandis que le silicate d'alumine resté en place constitue le kaolin.

Pour utiliser ce kaolin, il faut commencer par l'amener à un état d'extrême division, résultat auquel on parvient en le broyant sous des meules et le soumettant à la lévigation. A cet effet, la poussière résultant du broyage est agitée dans des cuves remplies d'eau; les parties les plus grossières gagnent le fond, les plus ténues

restent en suspension et forment une boue très-claire. Cette dernière est décantée dans une seconde cuve où elle laisse encore déposer des grains grossiers, puis dans une troisième où on l'abandonne au repos. On fait alors écouler l'eau qui s'est éclaircie, puis on dessèche la boue qui tapisse le fond de la cuve.

Si le kaolin renferme du sable quartzeux, il suffit de le mêler avec du feldspath pour en faire de la terre à porcelaine. Dans le cas où il n'en contient pas, il suffit de lui en ajouter une portion convenable, ainsi que du carbonate de chaux.

A Sèvres, on emploie les dosages suivants :

	Pâte de service.	Pâte de sculpture.
Kaolin lavé.............	64,0	62,0
Craie de Bougival.......	6,0	4,0
Sable d'Aumont.........	20,0	17,0
Sable feldspathique......	10,0	»
Feldspath quartzeux.....	»	17,0
	100,0	100,0

Les matières destinées à faire la pâte sont intimement mélangées, puis amenées au degré de consistance nécessaire pour le travail qu'on doit leur faire subir ultérieurement. Une fois que la pâte a acquis la solidité convenable, on la malaxe pendant longtemps afin d'avoir une matière parfaitement homogène. Cette opération s'exécute d'ordinaire dans de grands cuviers ; on la fait piétiner par un homme qui marche dessus pieds nus, de là le nom de *marchage*, par lequel on la désigne. On peut arriver encore au même résultat en la battant fortement après l'avoir mise préalablement en boules ; de cette façon, comme dans le marchage, on fait disparaître les plus petites bulles d'air qui pourraient rester à l'intérieur et gâteraient les objets.

On termine enfin cette longue série de préparations par une opération qui porte le nom de *pourrissage ;* c'est une sorte de fermentation qu'on fait subir à la pâte et dont le but est de détruire la matière organique qu'on rencontre dans toutes les argiles. Cette matière, en se décomposant, entraîne avec elle la décomposition des sulfates, qui se changent de cette façon en sulfures. Ces derniers sont à leur tour détruits par l'acide carbonique de l'atmo-

sphère avec dégagement d'acide sulfhydrique, ce qui explique l'odeur fétide qu'exhalent ces pâtes.

§ 650. Lorsque la pâte a acquis une homogénéité suffisante, on procède au *façonnage*, c'est-à-dire à l'opération qui a pour but de donner aux objets les formes que réclament les arts ou l'économie domestique.

On parvient à ces résultats à l'aide de trois méthodes distinctes, savoir :

1°. Le travail au tour;

2°. Le moulage par impression;

3°. Le coulage.

Dans le travail au tour, l'ouvrier fait usage d'un appareil qui consiste en un axe vertical terminé à ses deux extrémités par des disques horizontaux. Il commence par placer sur le disque supérieur la pâte à façonner, puis avec le pied il imprime au disque inférieur un mouvement de rotation plus ou moins rapide. Il façonne alors la pâte avec ses doigts, de manière à lui donner la forme approchée qu'elle doit avoir. Ce premier travail, qui porte le nom d'*ébauchage*, ne donne jamais à l'objet une forme assez parfaite pourqu'on puisse le soumettre immédiatement à la cuisson. Il faut procéder alors à une nouvelle opération qui porte le nom de *tournassage*. Dans cette seconde phase du travail, l'ouvrier donne la dernière main à l'objet en faisant intervenir un outil tranchant, et procédant à la manière des tourneurs sur bois; il donne de la sorte à l'objet des contours purs en l'amenant en outre à avoir l'épaisseur convenable.

Dans le moulage par impression, on se sert de moules formés d'une matière absorbante, de plâtre par exemple, au moyen desquels on enlève à la pâte son excès d'eau, tout en lui donnant la forme approchée que l'objet doit avoir ; quand elle a acquis par son exposition à l'air une certaine dessiccation, il le termine sur le tour comme précédemment.

On emploie enfin depuis quelques années une méthode réservée pendant longtemps d'une manière exclusive à la fabrication des tubes de porcelaine qu'on désigne sous le nom de *coulage*. Cette méthode consiste à verser dans un moule poreux, en plâtre par exemple, une bouillie plus ou moins liquide de pâte céramique et à l'y laisser séjourner pendant un temps plus ou moins considé-

rable. Le moule absorbe l'eau, tandis que la pâte s'attache aux parois formant une couche d'autant plus épaisse que le séjour dans le moule a été plus considérable. Si cette couche n'a pas acquis du premier coup l'épaisseur convenable, on ajoute une nouvelle quantité de cette pâte liquide à laquelle on donne le nom de *barbotine*. La première couche, agissant à son tour comme matière absorbante, s'accroîtra d'une seconde qui y adhérera parfaitement, et l'on continuera de la sorte jusqu'à ce que les parois de l'objet aient acquis une épaisseur suffisante.

§ 651. Les objets de porcelaine obtenus par ces divers procédés sont soumis, après une exposition à l'air, à une première cuisson qui porte le nom de *dégourdi*, dont le but est tout à la fois de les dessécher pendant un temps convenable, et de leur donner une certaine consistance. La matière, après cette opération, présente une certaine dureté, mais elle est poreuse et ne saurait, sauf dans quelques cas particuliers, être employée sous cette forme. Il devient alors nécessaire d'appliquer à sa surface un enduit qui porte le nom de *couverte*.

Pour la porcelaine dure, ce vernis est un verre à base de potasse très-riche en silice et par suite très-résistant; il est fourni par la *pegmatite*, mélange naturel de feldspath et de quartz. Cette substance fondant à une température un peu inférieure à celle que nécessite la cuisson de la pâte, il en résulte que ce verre fond et s'étend d'une manière uniforme à la surface de l'objet. Ce vernis doit présenter, en outre, une dilatabilité peu différente de celle de la pâte sur laquelle on l'applique, sans cela le vernis se fendillerait et il se produirait, comme on dit, des *tressaillures*.

Pour la porcelaine tendre et les faïences, la couverte est un verre plombeux, une sorte de cristal; ce verre étant beaucoup plus fusible que le précédent, l'opération exige moins de combustible, mais en revanche il offre une résistance beaucoup moins grande.

Dans le cas où la pâte est colorée, comme il arrive pour les faïences communes, on ajoute à la couverte une certaine quantité d'acide stannique, on obtient de la sorte un verre opaque, un véritable émail.

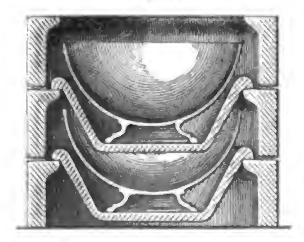
Quant aux terres cuites proprement dites, telles que *briques*, *tuiles*, *carreaux*, *réchauds*, *fourneaux*, *tuyaux de conduite*, *pots à fleurs*, *formes à sucre*, on n'applique aucun vernis à leur sur-

face. Ces produits ont une texture lâche, souvent hétérogène ; leur pâte est généralement formée d'argile plus ou moins grossière, dégraissée avec du sable.

§ 652. Quelle que soit la nature de la couverte, elle s'applique par immersion. A cet effet, le verre feldspathique ou plombeux est finement pulvérisé, puis purifié par lévigation. La matière ainsi divisée est mise en suspension dans de l'eau mêlée de vinaigre, ce mélange ayant la propriété de tenir la matière solide plus longtemps suspendue que l'eau pure. L'ouvrier plonge rapidement la pièce dans la barbotine, et l'en retire presque aussitôt; cette pièce étant très-poreuse, l'eau se trouve promptement absorbée tandis que la matière vitrescible se dépose à sa surface. A l'aide de ce procédé, d'une simplicité fort grande, on peut fixer à la surface de l'objet une couche de vernis d'une épaisseur donnée, cette proportion dépendant de la durée de l'immersion et de la quantité de matière solide en suspension dans l'eau. Si, dans le cas d'une décoration ultérieure, on veut faire des réserves sur la pièce, il suffit de recouvrir avant l'immersion ces parties d'une substance imperméable; si l'on veut, en outre, que certaines parties de la pièce aient moins d'épaisseur que d'autres, il suffira de les mouiller préalablement. Dans le cas où les pièces doivent être cuites avant de recevoir la couverte, on applique cette dernière soit au pinceau, soit par arrosement; la méthode précédente ne serait plus praticable, en effet, la pièce ayant perdu sa porosité, par suite son pouvoir absorbant.

Les pièces ainsi préparées sont déposées dans des *cazettes* (*fig.* 166), cylindres de terre cuite ouverts aux deux bouts, et placées dans le four où doit s'opérer la cuisson. On donne à cette opération le nom d'*encastage* (*fig.* 167, *Pl. VI*).

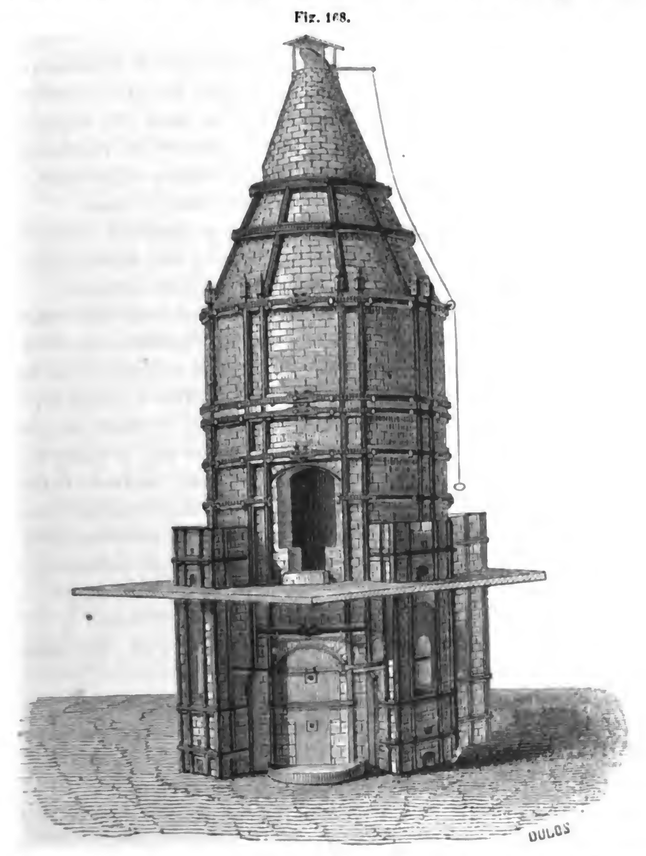
Fig. 166.



L'enfournement exige de grands soins de la part de l'ouvrier. Il doit s'arranger de façon à placer le plus d'objets possible dans le four sans boucher les ouvreaux, afin que la flamme puisse s'y répartir d'une manière convenable.

Les fours dans lesquels s'opère cette cuisson se composent ordinairement de deux et quelquefois de trois étages (*fig.* 168).

Fig. 168.



Dans l'étage supérieur E (*fig.* 169, *Pl. VI*), où règne la température la plus faible, on donne aux pièces le dégourdi; dans l'étage ou les étages inférieurs E' et E", les pièces reçoivent le grand feu. Ces fours sont des cylindres verticaux; le combustible destiné à la cuisson n'est pas, comme dans les fourneaux ordinaires,

placé sur une grille disposée à la partie inférieure : le foyer est en dehors du four ; on en dispose plusieurs sur son pourtour AA.... (*fig.* 169, 170 et 171, *Pl. VI*). On donne à ces foyers, qui sont à flamme renversée, le nom d'*alandiers*. Lorsque l'enfournement est complet, on place sur la grille G de chacun de ces alandiers de la braise allumée et par-dessus du bois très-sec recoupé en petites bûchettes, et l'on ferme le cendrier. De cette façon, le tirage de l'air a lieu par le four lui-même, qui fait fonction de cheminée ; l'air extérieur afflue constamment par l'ouverture supérieure de l'alandier, et la flamme renversée s'introduit dans le four.

Une fois la cuisson achevée, on bouche les alandiers pour empêcher l'introduction de l'air froid. Lorsque le four est complétement refroidi, on l'ouvre et l'on procède au défournement.

§ 653. Les poteries de choix reçoivent en outre une décoration qui consiste dans l'application de dessins, d'ornements colorés ou métalliques qu'on applique au pinceau. On peut exécuter ainsi des peintures d'un grand prix exactement semblables à celles qu'on dépose à la surface d'une toile. Seulement ici, comme ces couleurs doivent être fixées à la surface de l'objet par la cuisson et que les oxydes métalliques employés à cet usage peuvent éprouver des modifications de la part de la chaleur, ce genre de peinture diffère de la peinture ordinaire en ce que, dans cette dernière, la couleur employée n'est pas modifiée par son application sur la toile. Ces couleurs doivent satisfaire aux conditions suivantes :

1°. Elles doivent fondre à une température inférieure à celle qui déterminerait une altération de la substance, et, par suite, de la nuance qu'on veut obtenir ;

2°. Elles doivent adhérer fortement à la poterie après la cuisson ;

3°. Elles doivent conserver un aspect vitreux après cette opération ;

4°. Être inaltérables par les agents atmosphériques ;

5°. Posséder enfin une dilatabilité sensiblement égale à celle de la pâte et de la couverte.

Ces matières vitrifiables se divisent en deux catégories, en *couleurs de grand feu* et en *couleurs de moufle*.

Les couleurs de grand feu peuvent être appliquées sous la couverte ou mêlées à la couverte, elles peuvent être immédiatement cuites au grand feu du four à porcelaine. Ces couleurs sont :

L'oxyde de cobalt, CoO, qui donne de beaux bleus;

Le sesquioxyde de chrome, Cr^2O^3, qui donne des verts;

Les sesquioxydes de fer et de manganèse, qui donnent des bruns;

L'oxyde de titane, qui donne des jaunes;

L'oxydule d'uranium, qui donne des noirs.

Les couleurs de moufle ne sont, au contraire, appliquées que sur des porcelaines qui ont reçu la couverte. Ce sont de véritables verres qu'on applique au pinceau.

Les bleus sont toujours obtenus avec l'oxyde de cobalt.

Les verts sont donnés par le protoxyde de cuivre et le sesquioxyde de chrome;

Les jaunes, par le sesquioxyde d'uranium, le chromate de plomb, le sesquioxyde de fer et l'antimoniate de potasse;

Les rouges, par l'oxydule de cuivre et le sesquioxyde de fer;

Les violets et les roses, par le pourpre de Cassius;

Les noirs, par l'oxydule d'uranium ou par des mélanges d'oxyde de cobalt et de manganèse.

L'objet à la surface duquel on a déposé la matière colorante est introduit dans un berceau cylindrique auquel on donne le nom de *moufle*, et dont on élève la température jusqu'au rouge. A l'aide de montres ou plaques de porcelaine revêtues de la matière colorante appliquée sur les poteries, et qu'on retire de temps en temps, on peut suivre la marche du feu et par suite régler le combustible à ajouter ou à retirer.

Pour des poteries communes, telles que les faïences, on applique des dessins par impression en employant des procédés analogues à ceux que l'on emploie pour la gravure.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS D'ALUMINE.

§ 654. Les sels d'alumine sont incolores, excepté le chromate. Leur saveur est astringente.

Leurs dissolutions donnent:

Avec la potasse ou la soude, un précipité soluble dans un excès d'alcali;

Avec l'ammoniaque, un précipité presque entièrement insoluble dans un excès de réactif.

Les carbonates alcalins donnent le même précipité; dans ce cas, il y a dégagement d'acide carbonique.

Avec le sulfate de potasse ou d'ammoniaque on obtient des cristaux d'alun qui se forment promptement si les liqueurs sont concentrées.

L'acide sulfhydrique ne donne aucun précipité dans la dissolution des sels d'alumine. Le sulfhydrate d'ammoniaque y fait naître un précipité d'alumine gélatineuse avec dégagement d'acide sulfhydrique.

Au chalumeau, l'alumine et ses sels humectés de quelques gouttes d'azotate de cobalt donnent une masse d'un beau bleu.

§ 655. L'aluminium, à l'étude duquel nous avons consacré la majeure partie de cette leçon, va nous servir d'intermédiaire entre les métaux alcalins et terreux qui ne sauraient avoir d'applications par eux-mêmes en raison de leur altérabilité trop grande, et les métaux proprement dits que nous allons étudier dans les leçons qui vont suivre.

L'extraction des métaux que nous avons examinés dans les leçons précédentes nécessite, soit l'intervention d'agents physiques plus ou moins coûteux, tels que l'électricité, soit l'emploi de substances d'un prix généralement élevé; de plus on ne saurait, du moins quant à présent, se les procurer à l'aide de ces grands appareils dont l'industrie fait usage et par suite les préparer en proportion telle, qu'on puisse les utiliser. Les métaux dont nous allons nous occuper ultérieurement, au contraire, bien que pour la plupart ils ne se rencontrent pas à l'état libre, diffèrent des précédents, ainsi que vous pourrez vous en convaincre, en ce qu'ils peuvent être extraits de leurs combinaisons à l'aide de procédés simples susceptibles d'être appliqués sur une grande échelle. Nous commencerons à dessin l'étude de ces métaux par le manganèse, le fer et le chrome, qui présentent des points de ressemblance considérables avec le métal dont nous venons de tracer l'histoire.

TRENTE-CINQUIÈME LEÇON.

MANGANÈSE. — FER.

Préparation du manganèse dans les laboratoires. — Étude des divers oxydes du manganèse. — Protoxyde, sesquioxyde, bioxyde. — Essais des manganèses. — Oxyde rouge de manganèse. — Acides manganique et hypermanganique. — Sulfure de manganèse. — Chlorure de manganèse. — Sulfate et carbonate de protoxyde de manganèse. — Caractères des sels de manganèse. = Divers procédés de préparation du fer pur dans les laboratoires. — Propriétés générales du fer. — Action de l'oxygène. — Examen des différents oxydes de fer. — Protoxyde, sesquioxyde, oxyde magnétique. — Acide ferrique. — Combinaisons du fer avec le soufre, avec le chlore. — Sulfates de protoxyde et de sesquioxyde de fer. — Caractères des sels de protoxyde et de sesquioxyde de fer.

MANGANESE.

§ 636. Ce métal, entrevu par Scheele en 1774 dans certains minéraux manganifères, fut obtenu quelque temps après par Gahn, en réduisant par le charbon l'oxyde de manganèse. Tel est encore le procédé qu'on suit aujourd'hui pour sa préparation.

A cet effet, on calcine fortement du carbonate de manganèse obtenu par double décomposition, et l'on mélange l'oxyde qui résulte de cette calcination avec $\frac{1}{10}$ de son poids de charbon en poudre très-fine et $\frac{1}{10}$ de borax. Ce mélange étant placé dans un creuset brasqué, c'est-à-dire dans un creuset de terre réfractaire dont les parois intérieures sont revêtues d'une couche épaisse de charbon, on le soumet à la température la plus élevée que l'on puisse produire dans une bonne forge pendant au moins une heure et demie. On obtient de la sorte un petit culot de manganèse qui contient du carbone et du silicium en combinaison, ce qui le rend très-aigre. On peut l'en débarrasser en le calcinant de nouveau à une très-haute température avec du carbonate de manganèse, dans un creuset de porcelaine placé lui-même dans un creuset

de Hesse, le charbon et le silicium se trouvant brûlés par l'oxygène de l'oxyde.

§ 657. Le manganèse possède une couleur grise, sa texture ressemble à celle de certaines fontes. A l'air humide, il répand une odeur fétide analogue à celle qu'exhale la fonte quand on la dissout dans un acide; il est un peu moins dur que cette substance; il se laisse plus facilement attaquer par la lime. Ce métal est très-cassant et peut être facilement réduit en poudre fine par la trituration. Son point de fusion est au moins aussi élevé que celui du fer; sa densité est de 8,013.

Le manganèse s'oxyde à l'air humide et décompose l'eau à 100 degrés. Pour le conserver, il est nécessaire de l'enfermer dans des flacons remplis d'huile de naphte ou dans un tube scellé à la lampe.

Le manganèse ne forme pas moins de six combinaisons définies avec l'oxygène; nous allons les passer successivement en revue.

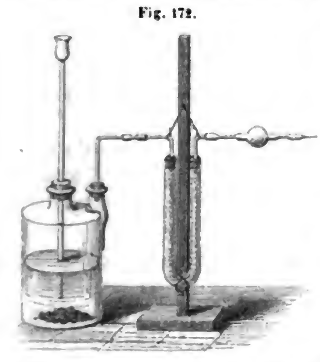
PROTOXYDE DE MANGANÈSE.

§ 658. Le protoxyde de manganèse s'obtient en calcinant le chlorure de manganèse avec du carbonate de soude, et lessivant ensuite la masse saline avec de l'eau; il reste pour résidu du protoxyde de manganèse.

On peut l'obtenir encore en réduisant par l'hydrogène le bioxyde de manganèse ou le carbonate de ce métal. L'appareil que l'on emploie se compose d'un flacon à deux tubulures dans lequel on introduit les substances propres à la préparation de l'hydrogène, et d'un tube soufflé en une de ses parties d'une boule dans laquelle on introduit la matière à réduire. Ces deux parties sont reliées l'une et l'autre, ainsi que l'indique la *fig.* 172, par un tube en U renfermant une substance desséchante, telle que de la ponce humectée d'acide sulfurique ou du chlorure de calcium en fragments. Lorsque la réduction est complète, on ferme à la lampe l'ampoule contenant le protoxyde, et l'on peut le conserver indéfiniment dans cet état. L'oxyde ainsi préparé se présente sous la forme d'une poudre très-fine, d'un vert clair, et qui s'oxyde à l'air avec la plus grande facilité, si la température employée n'a pas été trop élevée. Si l'on opère, au contraire, à une très-haute température, dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, l'oxyde

qui prend naissance s'agglomère et peut rester exposé à l'air sans en absorber l'oxygène. Préparé par l'un ou l'autre procédé, le protoxyde de manganèse est d'un beau vert, il se dissout facilement dans les acides, avec lesquels il forme des sels qui sont doués, généralement, de la propriété de cristalliser; c'est une base très-énergique comparable à la magnésie avec laquelle elle est isomorphe. Si l'on verse de la potasse caustique dans la dissolution d'un sel de protoxyde de manganèse bien pur, on obtient un précipité blanc qui est de l'hydrate de protoxyde de manganèse; cet hydrate absorbe très-rapidement l'oxygène de l'air et se transforme en hydrate de sesquioxyde, qui est brun.

Fig. 172.



Le protoxyde de manganèse est représenté par la formule

$$MnO.$$

SESQUIOXYDE DE MANGANÈSE.

§ 639. Le sesquioxyde de manganèse se rencontre dans le règne minéral, tantôt cristallisé en rayons déliés ou en octaèdres, tantôt en morceaux brillants aussi durs que la pierre à fusil; il existe à l'état anhydre et à l'état hydraté.

Cet oxyde s'obtient en décomposant à une douce chaleur de l'azotate de manganèse. Il se dégage des vapeurs rutilantes, et le sesquioxyde reste sous forme d'une poudre d'un brun foncé. Le sesquioxyde hydraté ressemble beaucoup par sa couleur au peroxyde avec lequel il est souvent mélangé; le moyen de reconnaître le mélange consiste à le réduire en poudre fine : le peroxyde reste noir, tandis que le sesquioxyde hydraté devient brun au contact de l'air.

La composition de cet oxyde est exprimée par la formule

$$Mn^2O^3.$$

BIOXYDE DE MANGANÈSE.

§ 660. Le bioxyde de manganèse, plus connu généralement sous le nom de *peroxyde de manganèse*, existe dans la nature, cristallisé en prismes allongés, d'un gris foncé et présentant l'éclat métallique.

L'hydrate de bioxyde s'obtient en délayant dans l'eau du carbonate de manganèse, y faisant passer un courant de chlore et lavant le précipité noir qui s'est formé. On l'obtient encore en décomposant par l'eau chaude le manganate de potasse.

Le bioxyde de manganèse, chauffé au rouge, se décompose, laisse dégager du gaz oxygène, et donne un résidu pulvérulent d'un brun rougeâtre. Ce dernier est une combinaison du protoxyde de manganèse avec le sesquioxyde, à laquelle on avait donné le nom d'*oxyde rouge de manganèse* avant que l'analyse fît connaître sa nature. Cet oxyde Mn^3O^4 peut être, en effet, considéré comme résultant de l'union d'équivalents égaux de protoxyde et de sesquioxyde. On peut le formuler de la manière suivante :

$$MnO,\ Mn^2O^3.$$

Si l'on traite cette combinaison par de l'acide azotique affaibli, le protoxyde se dissout et le sesquioxyde reste pour résidu.

Le bioxyde de manganèse est employé dans la préparation du chlore et de l'oxygène.

Sa composition est exprimée par la formule

$$MnO^2.$$

§ 661. Le bioxyde de manganèse appartient à cette classe particulière de composés que nous avons désignés sous le nom d'*oxydes singuliers*, c'est-à-dire qu'il ne se comporte ni comme une base ni comme un acide. Lui enlève-t-on 1 équivalent d'oxygène, on en fait une base puissante; vient-on, au contraire, à lui ajouter 1 équivalent d'oxygène, on le transforme en un véritable acide : c'est ce qu'expriment les équations suivantes :

$$MnO^2 + SO^3,\ HO = SO^3,\ MnO + O + HO,$$
$$MnO^2 + KO,\ HO + O = MnO^3,\ KO + HO.$$

Traité par l'acide chlorhydrique, ce composé ne fournit pas de

chlorure correspondant, et laisse par conséquent dégager du chlore. En effet, on a

$$MnO^2 + 2ClH = MnCl + 2HO + Cl.$$

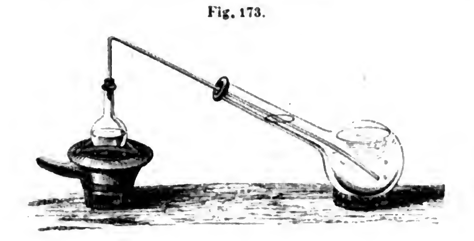
Nous avons mis à profit cette propriété, § 207, pour la préparation de ce gaz. On s'en sert également pour cet usage dans les arts, et par suite pour la préparation des hypochlorites employés dans le blanchiment des étoffes de coton, de chanvre et de lin. Or l'oxyde de manganèse que nous offre la nature peut contenir des substances étrangères incapables de fournir du chlore par l'action de l'acide chlorhydrique; il s'ensuit que deux échantillons d'oxyde naturel pourront donner des quantités très-différentes de ce gaz, et par suite posséderont une valeur vénale très-différente. Il est donc fort important pour l'acheteur de pouvoir apprécier d'une manière exacte la proportion de peroxyde pur existant dans un oxyde donné.

§ 662. On doit à Gay-Lussac une méthode fondée sur l'appréciation de la quantité de chlore que peut fournir un manganèse donné. L'expérience et les calculs d'équivalents démontrent qu'un poids de $3^{gr},98$ de bioxyde de manganèse parfaitement pur, traité par un excès d'acide chlorhydrique, dégage 1 litre de chlore pur et sec à la température de 0 degré sous la pression de $0^m,760$; si donc le manganèse qu'on soumet au même traitement ne fournit que $\frac{3}{4}$ de litre de chlore, il en faudra nécessairement conclure qu'il ne renferme que 75 pour 100 de bioxyde pur. Par conséquent, pour obtenir avec cet oxyde la même quantité de chlore que fournirait 1 kilogramme d'oxyde pur, il en faudra prendre un poids égal à $\frac{100}{75} = 1^{kil},33$.

Cette proportion de chlore dégagé peut s'évaluer par deux méthodes. La première consiste à introduire dans un petit matras (*fig.* 173) $3^{gr},98$ de l'oxyde à essayer et à verser dessus 25 à 30 centimètres cubes d'acide chlorhydrique du commerce, après quoi on bouche le matras avec un bouchon traversé par un tube qui se recourbe en formant un angle d'environ 45 degrés, et dont la branche libre doit avoir environ $0^m,60$ de longueur. On engage ce dernier dans le col d'un ballon de $\frac{1}{2}$ litre environ, renfermant une dissolution très-étendue de potasse caustique, et l'on chauffe graduellement le

matras; à mesure que le chlore se dégage, il est absorbé par la

Fig. 173.



liqueur alcaline. Dès que le dégagement cesse, on porte à l'ébullition le liquide du matras, afin de chasser, au moyen de la vapeur d'eau, les dernières traces de chlore dans le ballon. On verse alors le contenu du ballon dans une éprouvette jaugeant 1 litre à un point de repère donné, et l'on ajoute graduellement de l'eau de manière à amener la liqueur à ce volume, puis on procède à un essai chlorométrique.

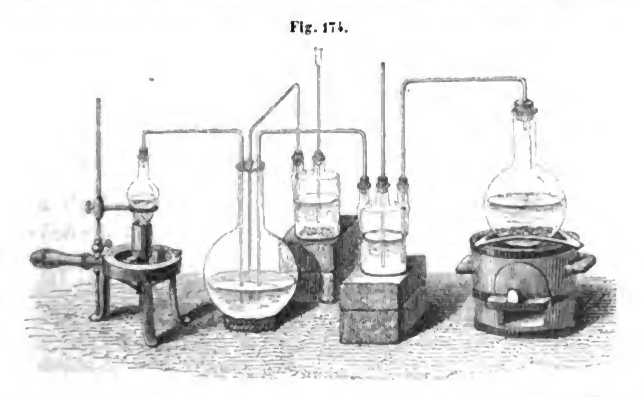
On peut remplacer la liqueur alcaline par une dissolution d'acide sulfureux entièrement exempte d'acide sulfurique. Le chlore, arrivant au milieu de cette liqueur, opère la décomposition de l'eau, s'empare de son hydrogène, tandis que l'oxygène, se portant sur l'acide sulfureux, le transforme en acide sulfurique. En ajoutant à cette liqueur un excès d'une dissolution d'un sel de baryte et portant à l'ébullition pour chasser l'excès d'acide sulfureux, le poids de sulfate de baryte obtenu fait nécessairement connaître la proportion de peroxyde de manganèse pur contenu dans l'oxyde essayé. En effet, $3^{gr},98$ de peroxyde de manganèse pur fournissent 1 litre de chlore sec à 0 degré et sous la pression de $0^{m},760$. Or ce litre de chlore mis en présence de l'acide sulfureux et d'un sel de baryte produit $10^{gr},65$ de sulfate de cette substance. On déterminera donc la richesse de l'oxyde soumis à l'analyse en posant la proportion

$$3^{gr},98 : 10^{gr},65 :: x : p,$$

p représentant le poids de sulfate de baryte donné par l'expérience. Pour obtenir des résultats précis, il est nécessaire d'opérer de la manière suivante : On introduit dans un grand ballon de l'eau distillée, complétement privée d'air par une ébullition récente, dans

laquelle on dissout du chlorure de barium, et, afin d'éviter l'accès de l'air pendant la durée de l'expérience, on y fait passer un courant de gaz hydrogène. L'appareil étant ainsi privé d'oxygène, on y fait arriver simultanément un courant d'hydrogène et de gaz sulfureux soigneusement lavé. Les choses étant ainsi disposées (*fig.* 174),

Fig. 174.



on introduit, comme précédemment, dans un petit matras $3^{gr},98$ de peroxyde de manganèse avec un excès d'acide chlorhydrique. et l'on fait arriver le chlore qui se dégage dans le ballon renfermant l'acide sulfureux et le sel de baryte. Lorsque l'on a mis fin à l'expérience, on fait bouillir le liquide, tout en maintenant le courant d'hydrogène pour chasser l'excès d'acide sulfureux et rassembler le sulfate de baryte formé. Ce dernier est alors jeté sur un filtre, séché et pesé.

L'acide oxalique peut également permettre d'évaluer la richesse d'un manganèse. En effet, lorsqu'on fait bouillir une dissolution de cet acide avec de l'oxyde de manganèse en fine poussière, il se dégage un gaz qui n'est autre que de l'acide carbonique pur, tandis qu'il reste dans le ballon de l'oxalate de protoxyde de manganèse. Cette réaction peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$2(C^2O^3, 3HO) + MnO^2 = C^2O^3, MnO + 2CO^2 + 6HO.$$

Il serait facile de démontrer, en substituant à ces équivalents leurs valeurs numériques, que 1 gramme de peroxyde de manganèse pur fournit dans cette circonstance sensiblement 1 gramme

d'acide carbonique pur et sec à o degré et sous la pression de $0^m,760$. Si donc on chauffe le mélange précédent dans un ballon et qu'on fasse rendre le gaz, après l'avoir desséché par son passage à travers de la ponce sulfurique, dans un appareil à boules contenant de la potasse caustique taré soigneusement avant l'expérience, l'augmentation de poids qu'il aura subie fera connaître la quantité d'acide carbonique dégagé. Si P représente ce poids, on déduira la richesse du manganèse au moyen de la proportion

$$1^{gr}\,MnO^2 : 1^{gr}\,CO^2 :: x : P; \quad \text{d'où} \quad x = P.$$

ACIDE MANGANIQUE.

§ 663. On obtient cet acide en calcinant du peroxyde de manganèse avec de la potasse caustique. Si l'on agit au contact de l'air, ou mieux de l'oxygène, ou bien encore sous l'influence de substances capables d'abandonner tout à la fois de l'oxygène et de la potasse, telles que le nitre par exemple, l'oxydation s'opère plus rapidement et l'on obtient une plus grande quantité de cet acide. En traitant la masse par l'eau, la majeure partie se dissout en communiquant au liquide une couleur d'un beau vert foncé, qui, par l'évaporation dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, laisse déposer des cristaux verts de manganate de potasse. Ces cristaux sont toujours mélangés d'hydrate de potasse dont on les sépare facilement en raison de leur couleur; on les fait ensuite sécher sur une plaque de porcelaine dégourdie.

On peut également obtenir le manganate de soude ou de baryte en chauffant le peroxyde de manganèse avec l'une ou l'autre de ces bases.

L'acide manganique ne saurait être séparé des combinaisons précédentes en raison de la facilité très-grande avec laquelle il passe à un degré supérieur d'oxydation.

Le manganate de potasse se dissout sans altération dans l'eau contenant de la potasse; il n'en est pas de même dans l'eau pure : il se forme, dans ce cas, un précipité brun d'hydrate de peroxyde de manganèse et la liqueur se colore en rouge. C'est de l'hypermanganate de potasse qui a pris naissance.

On peut exprimer la réaction par la formule suivante :

$$3(MnO^3, KO) + HO = MnO^2, HO + Mn^2O^7, KO.$$

L'addition d'une petite quantité d'acide ou l'ébullition produisent cette transformation d'une manière plus rapide. L'exposition de la liqueur au contact de l'air produit un effet semblable, l'acide carbonique contenu dans l'atmosphère tendant à saturer la potasse; seulement ici l'action est très-lente, et comme le manganate de potasse présente une couleur différente de celle de l'hypermanganate, il en résulte des mélanges de nuances très-variées : de là le nom de *caméléon minéral* donné à cette substance avant qu'on en connût la nature chimique.

L'analyse du manganate conduit pour la composition de l'acide à la formule

$$MnO^3.$$

ACIDE HYPERMANGANIQUE.

§ 664. En calcinant fortement un mélange de peroxyde de manganèse et de potasse caustique, on obtient l'hypermanganate de potasse. Mais le procédé qui permet d'obtenir ce sel en plus grandes quantités, consiste à chauffer un mélange de chlorate de potasse, d'hydrate de la même base et de peroxyde de manganèse; on opère de la manière suivante. On fait un mélange de parties égales en poids de chlorate de potasse et de peroxyde de manganèse réduit en poudre aussi fine que possible, et l'on ajoute à ce mélange 1 $\frac{1}{4}$ partie de potasse dissoute dans très-peu d'eau. Ce mélange est desséché à une douce température dans une capsule de porcelaine et chauffé ensuite jusqu'au rouge sombre dans un creuset de terre. On reprend par l'eau la masse refroidie, et la dissolution rouge, filtrée sur de l'amiante, est évaporée dans une capsule de porcelaine sur la lampe à alcool. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux d'hypermanganate de potasse que l'on purifie en les reprenant par l'eau. L'évaporation dans le vide fournit cette substance sous la forme de prismes d'un rouge foncé présentant des reflets métalliques. Ce sel est très-peu soluble; 16 parties d'eau n'en dissolvent que 1 partie.

On obtient l'acide hypermanganique en traitant l'hypermanganate de baryte par l'acide sulfurique. La dissolution de cet acide est d'un beau rouge; elle est très-peu stable et se décompose même à froid. Les acides non saturés d'oxygène, tels que les acides sulfureux et phosphoreux, le décomposent instantanément.

Si l'on verse de la potasse caustique dans la dissolution de l'hypermanganate de potasse, la liqueur, de rose qu'elle était, passe au vert émeraude; il s'est reformé, dans cette circonstance, du manganate de potasse, et de l'oxygène est devenu libre :

$$KO,\ Mn^2O^7 + KO = 2(MnO^3,\ KO) + O.$$

La réaction ne s'opérant qu'au sein d'une grande quantité d'eau, l'oxygène reste en dissolution dans ce liquide.

L'acide hypermanganique forme avec la potasse, la soude, la baryte, la strontiane, l'oxyde d'argent, etc., des sels qui sont isomorphes avec les perchlorates des mêmes bases.

La composition de l'acide hypermanganique est représentée par la formule

$$Mn^2O^7.$$

§ 665. Le soufre forme avec le manganèse une combinaison qu'on rencontre dans la nature sous la forme d'une matière noire brillante qui devient verte par la trituration. On la prépare soit en versant une dissolution d'un monosulfure alcalin dans un sel de protoxyde de manganèse, soit en traitant par la chaleur le bioxyde de manganèse avec du soufre; il se dégage, dans ce cas, de l'acide sulfureux, et l'on obtient pour résidu dans le creuset une poudre verte qui est du protosulfure de manganèse :

$$MnO^2 + 2S = MnS + SO^2.$$

Le monosulfure ainsi préparé contient presque toujours du protoxyde; on l'obtient pur en calcinant du peroxyde de manganèse avec du sulfure de carbone.

COMBINAISONS DU CHLORE AVEC LE MANGANÈSE.

§ 666. Le chlore peut former avec le manganèse deux combinaisons correspondant au protoxyde et au sesquioxyde.

Le protochlorure s'obtient en traitant directement le peroxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique; il se dégage du chlore et l'on obtient pour résidu du protochlorure de manganèse en soumettant la liqueur à l'évaporation. Pour l'obtenir pur et privé du sesquichlorure de fer qu'il contient presque toujours, on fait bouillir jusqu'à siccité le chlorure avec du carbonate de manganèse, après avoir eu soin, toutefois, de chasser l'acide chlorhy-

drique en excès et avoir repris par l'eau. Le peroxyde est déplacé de sa combinaison, et l'acide carbonique se dégage.

Le protochlorure de manganèse cristallise avec 4 équivalents d'eau qu'on peut lui faire perdre par la chaleur. Chauffé au contact de l'air, il absorbe de l'oxygène, et du chlore se dégage.

Anhydre, il a pour formule

$$MnCl.$$

§ 667. Le *sesquichlorure de manganèse,* Mn^2Cl^3, s'obtient en traitant, à une basse température, le sesquioxyde de manganèse par l'acide chlorhydrique. La dissolution est d'un beau rouge; chauffée, elle laisse dégager du chlore et se transforme en protochlorure.

SULFATE DE MANGANÈSE.

§ 668. Le sulfate de manganèse se prépare en chauffant du peroxyde de manganèse avec de l'acide sulfurique; cet oxyde abandonne la moitié de son oxygène, et l'on obtient une masse noire que l'on reprend par l'eau pour dissoudre le sulfate formé. On peut encore traiter l'oxyde rouge qu'on obtient comme résidu dans la préparation de l'oxygène, ou bien aussi le protochlorure de manganèse provenant de la préparation du chlore.

Le sulfate de manganèse cristallisé contient des proportions d'eau qui peuvent varier suivant la température à laquelle la cristallisation s'est opérée : au-dessous de 6 degrés, les cristaux en contiennent 7 équivalents; au-dessus de cette température, ils en contiennent 4 équivalents. Enfin, si l'on mêle une dissolution concentrée de sulfate de manganèse avec de l'acide sulfurique, il se précipite par l'évaporation des cristaux grenus qui ne contiennent que 1 équivalent d'eau. Il en est de même du sel chauffé à 120 degrés.

La composition de ces divers sulfates peut donc s'exprimer au moyen des formules suivantes :

SO^3, MnO,	sulfate anhydre, provenant du sel cristallisé chauffé à 300 degrés;
$SO^3, MnO + HO$,	sulfate cristallisé chauffé à 120 degrés;
$SO^3, MnO + 4HO$,	sulfate cristallisé entre 20 et 30 degrés;
$SO^3, MnO + 6HO$,	sulfate cristallisé entre + 6 et + 20 degrés;
$SO^3, MnO + 7HO$,	sulfate cristallisé au-dessous de + 6 degrés.

CARBONATE DE MANGANÈSE.

§ 669. Ce sel existe dans la nature, cristallisé sous forme de rhomboèdres, mais il est presque toujours accompagné d'une certaine quantité de carbonates de fer et de chaux. Ces cristaux sont anhydres. On obtient un hydrocarbonate de manganèse en versant du carbonate de soude dans la dissolution d'un sel de protoxyde de manganèse. C'est une poudre d'un blanc sale, insoluble dans l'eau pure, mais soluble dans ce liquide lorsqu'il est saturé d'acide carbonique.

CARACTÈRES DES SELS DE MANGANÈSE.

§ 670. Ces sels sont en général rosés; ils deviennent tous blancs par la dessiccation.

Leurs dissolutions donnent :

Avec la potasse et la soude caustique, un précipité blanc-rosé qui se colore promptement à l'air en brun foncé. La coloration est plus rapide si l'on fait intervenir le chlore. Ce caractère suffit pour distinguer les sels de manganèse des sels de fer.

Avec les carbonates alcalins, il se forme un précipité blanc de carbonate de manganèse qui ne change pas de couleur.

L'acide sulfhydrique donne un précipité blanc de sulfure hydraté si les liqueurs sont bien neutres; pas de précipité si les liqueurs sont acides.

Avec un monosulfure ou un sulfhydrate alcalin, on obtient un précipité blanc-rosé de sulfure hydraté.

L'ammoniaque précipite la moitié de l'oxyde si le sel est neutre, et il y a en même temps formation d'un sel double. Si le sel est acide, il ne se forme pas de précipité.

Le cyanure jaune donne un précipité blanc si le sel est pur.

La noix de galle est sans action. Il en est de même des métaux.

Chauffés au chalumeau, avec un peu de salpêtre et de carbonate de potasse, ils donnent une masse qui se dissout dans l'eau en la colorant en vert foncé. Avec le borax sur le fil de platine, ils donnent une perle améthyste dont la coloration disparaît dans la flamme intérieure.

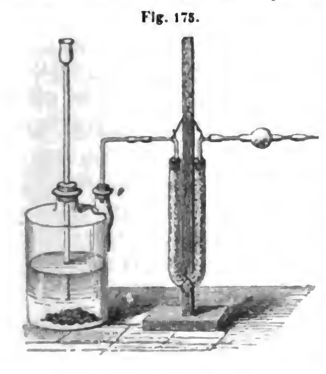
FER.

§ 671. Ce métal, que les anciens chimistes désignaient sous le nom de *mars*, existe en grande abondance dans la nature; ses nombreuses applications en font un des métaux les plus précieux. Sa découverte remonte à une époque assez éloignée, néanmoins sa production n'est devenue très-active que depuis un temps peu considérable. On le rencontre rarement à l'état métallique; il existe le plus ordinairement combiné avec l'oxygène ou le soufre.

Dans le commerce on trouve le fer sous trois états différents : à l'état de fer doux ou de fer en barres et en combinaison avec le carbone et le silicium, constituant ainsi la fonte et l'acier.

Le fer doux contient toujours une petite quantité de carbone que l'affinage n'a pu lui enlever; pour l'obtenir pur, on opère de la manière suivante : On coupe en petits morceaux du fil d'archal très-fin, qui de tous les échantillons de fer du commerce est celui qui s'approche le plus de l'état de pureté, puis on l'oxyde soit en le chauffant à l'air ou en le soumettant à l'action de la vapeur d'eau à une température élevée. Les fils oxydés sont ensuite portés à une très-haute température dans un creuset de porcelaine, en y ajoutant une petite quantité de verre blanc en poudre. A une haute température, les matières étrangères que renferme le fer agissent sur l'oxyde en le ramenant à l'état métallique, tandis que l'excès de cet oxyde forme avec la silice une scorie qui vient se rassembler à la partie supérieure du creuset, surnageant le fer métallique qui s'est fondu en un culot que l'on sépare facilement. Obtenu de cette façon, le fer est plus blanc et plus malléable que celui du commerce.

Fig. 175.



On peut encore obtenir du fer métallique en réduisant par l'hydrogène le sesquioxyde de fer, à la température du rouge naissant (*fig.* 175). L'oxyde, qui est brun, se transforme en une poudre noire qu'on laisse refroidir dans le courant du gaz hydrogène. Le fer

obtenu de la sorte est dans un état de division très-grand; dès qu'on l'expose au contact de l'air, il en absorbe l'oxygène avec une telle énergie, qu'il prend feu. Cette propriété lui a fait donner le nom de *fer pyrophorique*.

Par l'action de l'hydrogène sur le protochlorure de fer, à la température rouge, on obtient également du fer métallique parfaitement pur. Le métal forme, sur les parois du tube, une couche brillante dans laquelle on observe des cristaux parfaitement déterminés.

§ 672. Le fer pur possède une texture cristalline qui varie suivant la forme qu'on lui a donnée : elle est ordinairement à petits grains brillants dans le fer étiré en fils; quelquefois elle est fibreuse, comme dans le fer en barres. Le fer à texture fibreuse est ordinairement plus recherché, ce qui tient à ce qu'il possède une ténacité beaucoup plus grande. C'est le plus tenace de tous les métaux. Un fil de fer de 2 millimètres de diamètre peut supporter une charge de 250 kilogrammes sans se rompre.

Le fer fond à une température très-élevée; il se ramollit à la chaleur blanche, et, dans cet état, on peut lui faire prendre toute espèce de forme par le martelage. On utilise cette curieuse propriété que possède le fer de se souder à lui-même pour réunir deux pièces de ce métal. Il suffit, en effet, d'en chauffer les deux extrémités au blanc suant, comme disent les forgerons, parce qu'en effet l'oxyde qui s'est produit perle à la surface du métal comme des gouttelettes de sueur à la surface de la peau, puis de les frapper fortement avec le marteau. L'oxyde fondu se trouve éliminé par le choc, et les deux parties métalliques bien décapées se réunissent avec facilité. Quelquefois on saupoudre les parties échauffées avec du sable fin, afin de former un silicate de fer plus fusible que l'oxyde et que le choc peut exprimer encore plus facilement.

§ 673. L'air et l'oxygène secs sont sans action sur le fer à la température ordinaire. A l'air humide, ce métal s'oxyde rapidement et se recouvre de rouille, surtout si l'air contient de l'acide carbonique. Cette oxydation n'a pas lieu seulement aux dépens de l'air, mais encore aux dépens de l'eau, dont l'hydrogène à l'état naissant se combine avec l'azote de l'air et forme de l'ammoniaque que retient l'oxyde.

Chauffé au rouge, le fer s'oxyde promptement au contact de l'air, et se recouvre à sa surface d'une pellicule noire que le moindre choc suffit pour faire tomber. Ces fragments de pellicules portent le nom de *battitures de fer*. A la chaleur blanche, le fer brûle en lançant des étincelles. Ce phénomène de combustion se produit avec une bien plus grande intensité dans le gaz oxygène.

Le fer est facilement attaqué par les acides. Avec les acides chlorhydrique et sulfurique étendus d'eau, il se dégage de l'hydrogène; l'acide sulfurique concentré produit à chaud un dégagement d'acide sulfureux. L'acide azotique, au maximun de concentration, n'exerce aucune action sur ce métal, § 107; l'acide du commerce, au contraire, l'attaque avec violence en dégageant des vapeurs rutilantes. Lorsque l'acide azotique est très-étendu, le fer se dissout sans qu'il y ait apparence de dégagement gazeux; il se forme de l'azotate de fer et de l'azotate d'ammoniaque.

La densité du fer varie entre 7,7 et 7,9.

PROTOXYDE DE FER.

§ 674. Cet oxyde est encore inconnu sous forme anhydre. Lorsqu'on chauffe au rouge blanc une barre de fer au contact de l'air, celle-ci ne tarde pas à se recouvrir d'une pellicule noire que l'on détache facilement par le marteau. Ces pellicules ou battitures de fer constituent une combinaison qui se rapproche, par sa composition, de l'oxyde de fer magnétique Fe^3O^4.

Le protoxyde de fer forme un hydrate que l'on obtient en versant une dissolution de potasse caustique dans un sel de protoxyde de fer; le précipité blanc qui se forme attire très-rapidement l'oxygène de l'air et passe alternativement du blanc au vert bouteille, puis au bleu verdâtre et enfin au rouge brun. Si l'on fait bouillir l'oxyde blanc avec de l'eau, à l'abri du contact de l'air, il ne tarde pas à passer au noir, en même temps qu'il perd son eau d'hydratation; il se transforme alors en oxyde magnétique. La composition du protoxyde est exprimée par la formule

$$FeO.$$

SESQUIOXYDE DE FER.

§ 675. Le sesquioxyde ou peroxyde de fer est très-répandu dans la nature. On le rencontre cristallisé en rhomboèdres aplatis, brillants, presque noirs; il est connu sous le nom de *fer oligiste*. On le trouve fréquemment, dans les fissures des laves volcaniques, sous la forme de lames minces irisées, très-brillantes, présentant la forme d'hexagones réguliers; on le désigne alors sous le nom de *fer spéculaire*. Amorphe, il existe à l'état de masses compactes qui constituent l'*hématite rouge*, plus connue dans les arts sous le nom de *sanguine*.

Comme nous l'avons vu § 177, on l'obtient comme résidu dans la préparation de l'acide sulfurique de Nordhausen, en calcinant le sulfate de protoxyde de fer; c'est ce qu'exprime l'équation suivante :

$$2\,(SO^3\,FeO) = Fe^2O^3 + SO^3 + SO^2.$$

Cet oxyde porte alors le nom de *colcothar;* il est généralement employé pour polir les métaux et les glaces. On s'en sert également pour mettre en couleur les carreaux des appartements.

On peut encore le préparer artificiellement en calcinant 1 partie de sulfate de protoxyde de fer et 3 parties de sel marin. En reprenant par l'eau le produit qui provient de cette réaction, on obtient un résidu formé de petites lamelles cristallines d'un brun très-foncé. Cette matière est très-dure, on s'en sert pour affiler les rasoirs.

Le sesquioxyde de fer forme avec l'eau une combinaison, de même que le protoxyde : pour l'obtenir, il suffit de verser de la potasse, ou mieux de l'ammoniaque, dans une dissolution d'un sel de peroxyde de fer; il se sépare aussitôt des flocons d'un brun rougeâtre qui constituent l'*hydrate de peroxyde de fer*. Par l'action d'une douce chaleur, l'hydrate perd son eau. Ce dernier, chauffé graduellement jusqu'au rouge, devient subitement incandescent et se transforme en un produit qui, tout en conservant sa composition, a perdu la propriété de se dissoudre dans les acides. Cette modification n'appartient pas en propre au sesquioxyde de fer; plusieurs oxydes, tels que l'alumine et l'oxyde vert de chrome, se comportent exactement de la même manière. Chauffé jusqu'à la

chaleur blanche, il perd de l'oxygène et se transforme en oxyde magnétique Fe^3O^4.

La composition du sesquioxyde de fer est exprimée par la formule

$$Fe^2O^3.$$

OXYDE DE FER MAGNÉTIQUE.

§ 676. Cet oxyde, que l'on rencontre également dans la nature, se présente quelquefois cristallisé en octaèdres qui sont remarquables par leur forme régulière et leur grosseur. La Suède en fournit un gisement assez considérable. Il est connu sous le nom d'*oxyde de fer magnétique*, à cause de la propriété magnétique qu'il possède à un très-haut degré.

Dans les laboratoires, on peut l'obtenir soit en faisant brûler du fer dans l'oxygène, soit en le chauffant au rouge dans un courant de vapeur d'eau; dans ce dernier cas, il affecte une forme cristalline qu'il est très-facile de distinguer. Lorsqu'on veut l'obtenir à l'état hydraté, il suffit de faire bouillir de l'hydrate de sesquioxyde de fer délayé dans l'eau avec de la limaille de fer, et séparant l'excès de cette dernière par les lavages à l'eau. On l'obtient plus facilement en versant dans un grand excès d'ammoniaque un mélange à équivalents égaux de sulfates de protoxyde et de peroxyde de fer.

L'oxyde de fer magnétique ne saurait être considéré comme un oxyde particulier, mais bien comme une combinaison définie de protoxyde et de sesquioxyde de fer, analogue à l'oxyde rouge de manganèse. Si l'on fait digérer cet oxyde dans un flacon bouché avec moins d'acide chlorhydrique qu'il n'en exige pour se dissoudre, le protoxyde se dissout, et il reste un résidu rouge de sesquioxyde de fer. Sa composition est représentée par la formule

$$FeO, Fe^2O^3.$$

Si l'on remplace dans ce composé le sesquioxyde de fer par de l'alumine ou de l'oxyde vert de chrome, on obtient des minéraux qui sont isomorphes avec lui; il en est de même si l'on remplace le protoxyde par de la magnésie, du protoxyde de manganèse ou de l'oxyde de zinc.

ACIDE FERRIQUE.

§ 677. Cette combinaison du fer avec l'oxygène est très-instable ; jusqu'à présent on n'a pu l'obtenir qu'en combinaison avec les bases. Le ferrate de potasse s'obtient en projetant dans un creuset de terre chauffé au rouge cerise un mélange de 1 partie de limaille de fer et 2 parties de nitre sec. Le résidu, repris par l'eau, s'y dissout en forte proportion en donnant à ce liquide une belle couleur rouge semblable à celle de l'hypermanganate de potasse. On obtient plus sûrement le ferrate de potasse en faisant arriver du chlore dans une dissolution concentrée de potasse caustique, tenant en suspension de l'hydrate de peroxyde de fer, et ayant soin d'ajouter constamment de la potasse pour maintenir toujours cette base en excès ; le ferrate de potasse se dépose sous la forme d'une poudre noire que l'on met égoutter sur une brique ou sur de la porcelaine dégourdie. Cette poudre noire se dissout dans l'eau en la colorant en rouge.

Le ferrate de potasse présente une instabilité très-grande ; vient-on, en effet, à le traiter par un acide, il se détruit immédiatement, laisse dégager de l'oxygène, et produit un sel de sesquioxyde de fer. Sa composition est exprimée par la formule

$$FeO^3.$$

PROTOSULFURE DE FER.

§ 678. Le protosulfure de fer s'obtient directement en chauffant en vases clos un mélange de soufre et de fer.

En faisant réagir de l'acide sulfhydrique sur un sel de protoxyde de fer, il se sépare un précipité noir de sulfure de fer. Ce dernier, qui est complétement amorphe et dépourvu d'éclat, possède la propriété, lorsqu'il est encore humide, d'absorber rapidement l'oxygène de l'air et de se transformer en sulfate de protoxyde de fer. Celui qu'on obtient par la première méthode est en masse compacte, il est cassant et présente un reflet métallique.

Le soufre et le fer, amenés à l'état de plus grande division, peuvent rester indéfiniment au contact l'un de l'autre sans qu'ils éprouvent de modification ; mais si l'on fait intervenir l'eau, la combinaison s'opère avec dégagement de chaleur ; la masse devient

noirâtre, en même temps quelle laisse dégager l'excès d'eau. Cette préparation est connue sous le nom de *volcan de Lemeri,* du nom du chimiste qui la fit connaître, et qui, par cette réaction, espérait expliquer la formation des volcans.

Sa composition est exprimée par la formule

$$FeS.$$

SESQUISULFURE DE FER.

§ 679. On le prépare par voie humide, en versant goutte à goutte une dissolution de sulfate de sesquioxyde de fer dans un sulfhydrate liquide : il se forme un précipité noir qui est très-peu stable.

Sa composition est exprimée par la formule

$$Fe^2S^3.$$

BISULFURE DE FER.

§ 680. Ce sulfure se prépare dans les laboratoires en chauffant à une température voisine du rouge sombre un mélange de protosulfure de fer très-divisé, avec la moitié de son poids de soufre. Le fer se combine avec une nouvelle quantité de soufre et forme une poudre jaune foncé d'aspect métallique.

Le bisulfure est très-répandu dans la nature; il constitue le minéral connu sous le nom de *pyrite martiale*. On le rencontre sous la forme de gros cristaux cubiques possédant un reflet métallique jaunâtre. Sa densité est 4,981. Les acides étendus sont sans action sur la pyrite; chauffée en vases clos, elle perd une partie de son soufre et donne un sulfure composé de 68 parties de soufre pour 100 parties de fer.

Sa composition est exprimée par la formule

$$FeS^2.$$

PYRITES DE FER MAGNÉTIQUES.

§ 681. La nature nous fournit encore, mais en très-petite quantité, un sulfure de fer dont la composition correspond à la formule

$$Fe^7S^8.$$

et qu'on peut considérer comme formé de 6 parties de protosulfure de fer unies à 1 partie de bisulfure. Il est connu des minéralogistes sous le nom de *pyrite magnétique*, en raison de la propriété qu'il possède d'agir sur le barreau aimanté.

On peut l'obtenir par plusieurs procédés, mais celui qu'il est préférable d'employer consiste à faire chauffer jusqu'au rouge blanc une barre de fer que l'on plonge dans un creuset rempli de soufre fondu, le sulfure qui se forme se détache sous forme liquide et tombe au fond du creuset où il vient se rassembler.

COMBINAISONS DU FER AVEC LE CHLORE.

§ 682. Le chlore forme avec le fer deux combinaisons définies, un protochlorure et un sesquichlorure qui correspondent au protoxyde et au sesquioxyde de fer. Leur composition est exprimée par les formules

Protochlorure..... $FeCl$,
Sesquichlorure.... Fe^2Cl^3,

PROTOCHLORURE DE FER.

§ 683. On obtient le protochlorure de fer en faisant réagir, à l'abri de l'air et à une température élevée, l'acide chlorhydrique gazeux sur des fils de fer portés au rouge. Le chlorure formé se sublime et vient se condenser dans les parties froides du tube. Il s'obtient également en chauffant un mélange de limaille de fer très-fine et de sel ammoniac.

Par voie humide, on le prépare en décomposant l'acide chlorhydrique par la limaille de fer. Les cristaux qui se forment possèdent une couleur vert clair, ils contiennent 6 équivalents d'eau. Leur formule est

$$FeCl + 6HO.$$

SESQUICHLORURE DE FER.

§ 684. Ce composé se prépare en faisant passer un courant de chlore sec en excès sur du fer porté au rouge. Le fer brûle vivement en produisant de petites paillettes irisées d'un noir violacé. Par la voie humide, on le prépare en faisant réagir l'eau régale sur le fer; le liquide rougeâtre évaporé laisse déposer des cristaux

de même couleur qui attirent très-promptement l'humidité de l'air. Il est soluble dans l'alcool et l'éther. La vapeur d'eau le décompose en acide chlorhydrique et en sesquioxyde de fer qui se dépose sous forme de paillettes cristallines hexagonales. On peut, à l'aide de cette réaction, se rendre compte de la formation du fer spéculaire dans les laves des volcans.

La composition du sesquichlorure de fer est exprimée par la formule

$$Fe^2Cl^3.$$

SULFATE DE PROTOXYDE DE FER.

§ 685. Le sulfate de protoxyde de fer, connu dans le commerce sous le nom de *couperose verte*, s'obtient en faisant réagir l'acide sulfurique étendu d'eau sur du fer métallique. La liqueur évaporée laisse déposer de gros cristaux d'un vert bleuâtre qui affectent la forme de prismes rhomboïdaux.

Dans les arts, on le prépare en grand en soumettant à l'action du grillage la pyrite, ou bisulfure de fer; le soufre en excès se volatilise, et si la température est trop élevée, une partie du sulfure se transforme en oxyde. Après le grillage, on l'expose à l'action simultanée de l'air et de l'eau; le sulfure se transforme peu à peu en sulfate, qui est entraîné par l'eau qui sert à l'arroser. Le liquide est ensuite évaporé et soumis à la cristallisation.

Obtenu par le sulfure, il contient souvent des sels étrangers.

Le sulfate de protoxyde de fer cristallise en prismes rhomboïdaux d'un vert clair et transparent. Cristallisé à la température ordinaire, il contient 7 équivalents d'eau, dont il perd 6 équivalents lorsqu'on le chauffe à 100 degrés. A 80 degrés, le sel renferme 4 équivalents d'eau; enfin, les cristaux qui se séparent d'une dissolution concentrée contenant un excès d'acide sulfurique, ne contiennent que 3 équivalents d'eau.

Le sulfate de protoxyde de fer, chauffé au rouge, se décompose en acide sulfureux, acide sulfurique et peroxyde de fer.

A 100 degrés, l'eau dissout trois fois son poids de sulfate. La dissolution a une légère teinte verdâtre. Abandonnée au contact de l'air, elle se décompose en absorbant de l'oxygène, et laisse déposer un sous-sel de fer de couleur jaune.

Le sulfate de protoxyde de fer est employé par les teinturiers.

Il sert à précipiter l'or, à préparer l'acide sulfurique de Nordhausen et le colcothar. On s'en sert également comme agent de désinfection dans la vidange.

A l'état anhydre, sa composition est exprimée par la formule

$$SO^3, FeO.$$

Cristallisé à la température ordinaire, il a pour formule

$$SO^3, FeO + 7HO.$$

Séché à 100 degrés, il perd les $\frac{6}{7}$ de son eau; il est alors représenté par la formule

$$SO^3, FeO + HO.$$

SULFATE DE PEROXYDE DE FER.

§ 686. Ce sel se prépare en faisant réagir l'acide azotique sur le sulfate de protoxyde de fer en dissolution bouillante. La dissolution, évaporée jusqu'à siccité, laisse pour résidu une masse jaune clair, déliquescente.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE ET DE PEROXYDE DE FER.

§ 687. A l'état solide et cristallisé, les sels de protoxyde de fer possèdent une couleur d'un vert bleuâtre, ceux de sesquioxyde ont une couleur d'un jaune brunâtre. Anhydres. ils sont blancs.

Les dissolutions des sels de protoxyde de fer sont d'un vert clair; celles des sels de peroxyde sont colorées en jaune rougeâtre.

La potasse et la soude donnent avec les sels de protoxyde un précipité blanc qui verdit immédiatement par son exposition à l'air; avec les sels de peroxyde, le précipité est brun ocreux.

L'ammoniaque produit avec les sels de protoxyde un précipité blanc sale qui se redissout dans un excès de réactif; la dissolution, abandonnée à l'air, laisse déposer graduellement de l'hydrate de sesquioxyde; avec les sels de peroxyde, le précipité obtenu est brun et insoluble dans un excès d'ammoniaque.

Les carbonates alcalins donnent un précipité blanc de carbonate de protoxyde qui verdit promptement en abandonnant son acide carbonique; les sels de peroxyde donnent un précipité brun d'hydrate de peroxyde. Il se dégage de l'acide carbonique.

L'acide sulfhydrique est sans action sur les sels de protoxyde de fer; les sulfhydrates donnent des précipités noirs. Avec les sels de sesquioxyde, l'hydrogène sulfuré donne un précipité blanc de soufre, et les sulfhydrates des précipités bruns. La réaction entre l'acide sulfhydrique et les sels de sesquioxyde peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$3 SO^3 Fe^2 O^2 + HS = 2(SO^3, FeO) + SO^3, HO + S.$$

Le cyanoferrure de potassium donne avec les sels de protoxyde un précipité blanc qui bleuit rapidement à l'air; avec les sels de sesquioxyde, on obtient immédiatement un précipité bleu connu sous le nom de *bleu de Prusse*.

Le cyanoferride produit un précipité bleu dans les sels de protoxyde de fer et ne donne pas de précipité dans les sels de peroxyde.

L'infusion de noix de galle ne donne aucun précipité dans la dissolution des sels de protoxyde de fer; elle donne, au contraire, dans les sels de sesquioxyde un précipité noir-bleuâtre qui n'est autre chose que l'encre ordinaire.

Le sulfocyanure de potassium fait naitre dans la dissolution des sels de sexquioxyde de fer une coloration d'un rouge de sang très-intense.

Au chalumeau, les sels de fer donnent avec le borax des perles rouge foncé dans la flamme intérieure, et vertes dans la flamme extérieure; ces colorations disparaissent presque entièrement par le refroidissement.

TRENTE-SIXIÈME LEÇON.

EXTRACTION DU FER.

Examen des divers minerais de fer. — Essai d'un minerai de fer par voie sèche. — Traitement des minerais riches. — Méthode catalane. — Traitement des minerais renfermant des gangues. — Méthode des hauts fourneaux. — Théorie des réactions chimiques qui s'accomplissent dans ces appareils. — Fontes. — Fonte grise et fonte blanche. Affinage au petit foyer. — Affinage par la méthode anglaise. — Finage et puddlage. — Acier. — Acier naturel, acier de cementation, acier fondu, acier damassé. — Trempe. — Analyse des fontes et aciers.

EXTRACTION DU FER.

§ 688. Le fer étant le plus important de tous les métaux que l'industrie humaine ait fait servir à ses besoins, nous consacrerons une leçon tout entière à la description sommaire des procédés employés pour son extraction, en ne nous occupant, en quelque sorte, que de la théorie de ces procédés, rejetant tous les détails techniques qui seraient hors de propos dans le cadre de ces leçons, et qui trouvent tout naturellement leur place dans le Cours de Métallurgie.

§ 689. Le fer se trouve dans tous les terrains, et constitue un très-grand nombre d'espèces qu'on peut classer de la manière suivante :

Fer métallique.	Fer natif. Fer météorique.
Minéraux oxygénés.	Peroxyde anhydre. Peroxyde hydraté. Oxyde magnétique.
Minéraux sulfurés.	Pyrites jaunes et blanches. Pyrites magnétiques. Sulfates.

Minéraux phosphorés et arséniés.	Phosphates. Arséniures. Arséniosulfures. Arséniates.
Minéraux silicés...............	Silicates divers.
Minéraux carbonés.............	Carbonates. Oxalates.
Minéraux à acides métalliques...	Chromites. Tungstates. Titanates.

Le fer natif se rencontre dans quelques localités avec une densité variable; il ne contient aucun métal étranger, mais de petites quantités d'arsenic et de graphite.

Le fer météorique se rencontre dans beaucoup de lieux en masses quelquefois considérables. Il renferme toujours du nickel, quelquefois du cobalt et du chrome, plus rarement du molybdène et du cuivre.

Les composés sulfurés, phosphorés et arséniés sont sans aucun intérêt pour l'extraction du fer métallique, parce que les opérations que nécessiterait cette extraction sont très-longues, très-dispendieuses, et que d'ailleurs le fer obtenu serait toujours de qualité inférieure.

Nous ne nous occuperons donc ici que des oxydes et des carbonates. Ce sont les quatre classes principales des composés exploités avec avantage.

§ 690. Tous les minéraux renfermant des substances métalliques ne sauraient être employés à leur extraction; il ne suffit pas, en effet, qu'un composé renferme un métal pour qu'il soit exploitable : il faut évidemment que ce dernier puisse en être retiré d'une manière profitable pour celui qui se livre à cette extraction. La teneur en métal qui rend un minéral exploitable dépend ou de sa valeur vénale ou de la facilité plus ou moins grande avec laquelle on peut le séparer des matières étrangères auxquelles il est uni.

Toutes les fois qu'un composé naturel renferme une quantité de métal telle, qu'on puisse l'en retirer avec profit, on donne à celui-ci le nom de *minerai*. Si le métal possède une grande valeur, tel que l'or et l'argent, il suffit qu'il en renferme quelques millièmes pour

que son extraction soit avantageuse. Si c'est du cuivre, il faut qu'il en contienne au moins 10 pour 100.

Dans le cas du fer, comme ce métal est à très-bon marché, le minerai doit en contenir au moins 25 pour 100, et de plus s'y trouver à l'état d'oxyde; car si le métal contenait du soufre ou du phosphore, l'extraction deviendrait beaucoup trop désavantageuse, s'il s'agissait de se procurer le métal pur.

Les minerais de fer qu'on exploite sont rarement des carbonates, ce sont plus généralement des peroxydes de fer, comme le fer oligiste, l'hématite rouge, l'hématite brune, le peroxyde de fer argileux anhydre, et enfin l'hydrate de peroxyde de fer argileux. En Suède, le minerai qu'on exploite le plus communément est l'oxyde magnétique, ou aimant naturel. Quant au fer spathique, ou carbonate de protoxyde de fer, on le trouve ordinairement mélangé de peroxyde de fer; d'ailleurs, par la chaleur, il se décompose en acide carbonique et oxyde de carbone, en laissant du peroxyde de fer pour résidu. L'extraction du fer de ses minerais revient donc toujours à la réduction du peroxyde de fer mélangé de matières terreuses, auxquelles on donne le nom de *gangues*.

§ 691. Avant d'exposer les méthodes employées pour l'extraction du fer, nous allons faire connaître les procédés dont on fait usage dans les laboratoires pour déterminer approximativement la quantité de ce métal contenue dans un minerai, ainsi que la nature de la fonte et des scories qu'il peut fournir.

Pour qu'un essai réussisse, il faut non-seulement que le fer puisse fondre, mais encore que les matières qui sont mélangées à l'oxyde de fer puissent former entre elles des composés fusibles. De là la nécessité d'ajouter à la matière ferrugineuse des substances susceptibles d'opérer la fusion des gangues, et qui, pour cette raison, sont désignées sous le nom de *fondants*.

Nous diviserons avec M. Berthier les matières ferrugineuses en cinq classes.

La première comprendra les matières pures ou presque pures;

La seconde, les matières dont les gangues sont presque entièrement formées par du quartz;

La troisième, les matières qui contiennent de la silice et de l'alumine, mais qui ne contiennent pas de chaux.

A la quatrième appartiennent les matières ferrugineuses qui contiennent différentes bases; telles que la magnésie, l'oxyde de manganèse, l'alumine, la chaux, etc., mais qui ne renferment pas de silice.

Enfin la cinquième comprend les matières ferrugineuses qui renferment tout à la fois de la silice et diverses bases.

Il est évident, d'après cela, qu'il faudra ajouter à la matière ferrugineuse des fondants de nature variable, suivant qu'elle appartiendra à l'une ou à l'autre de ces classes. Celles de la première et de la dernière n'ont besoin de l'addition d'aucun fondant. Celles qui renferment de la silice et de l'alumine nécessitent l'intervention d'une matière calcaire. Celles, au contraire, qui sont riches en calcaire et qui sont pauvres en silice, ont besoin de l'addition de quartz ou d'argile.

Ceci posé, voici comment on doit s'y prendre pour faire l'essai d'un minerai de fer.

§ 692. On peut employer soit des creusets nus en terre réfractaire ou en plombagine, soit des creusets brasqués de charbon. La fonte n'adhère jamais aux creusets nus, mais la scorie ou y adhère fortement, et alors il devient très-difficile de la détacher complétement, ou bien elle entraîne à l'état de dissolution une partie de la matière argileuse du creuset. Dans l'un et l'autre cas, on ne peut avoir le poids de la scorie d'une manière rigoureuse. Les creusets brasqués ne présentent point cet inconvénient; le culot de fonte et la scorie peuvent toujours se détacher d'une manière nette, et leur poids peut être obtenu rigoureusement. Ils offrent en outre deux avantages : l'un, en ce que la brasque soutient les parois au moment où elles se ramollissent sous l'influence de la haute température développée; le second, c'est d'empêcher qu'aucune substance étrangère ne s'introduise dans la scorie.

Les essais se font ordinairement sur 10 à 20 grammes de matière ferrugineuse : on pourrait employer jusqu'à 50 grammes si l'on voulait soumettre la fonte à quelques épreuves pour connaître sa qualité; mais dans ce cas l'essai doit être maintenu au feu beaucoup plus longtemps que les essais ordinaires.

La matière ferrugineuse est réduite en poudre fine, puis passée au tamis de soie; on pèse ensuite la quantité de fondant à employer, qu'on mêle très-intimement à la matière à essayer. On in-

troduit ensuite le mélange dans le creuset et on le tasse avec un pilon de porcelaine afin de bien unir sa surface, on remplit enfin le creuset avec de la brasque tassée par couches successives. Le creuset étant placé dans le fourneau, on laisse le feu s'allumer pendant une heure, après quoi on donne un fort coup de vent pendant une heure à une heure et demie, suivant qu'on opère sur 10 à 20 grammes de matière ferrugineuse. On laisse ensuite le feu s'éteindre; et quand les creusets sont refroidis, on les casse et l'on retire les culots. Le culot est enfin pesé, puis on détache le globule de fonte de la scorie, ce qui se fait facilement en frappant légèrement dessus. Si l'on remarque quelques grenailles de fonte à la surface de la scorie, il faut la pulvériser et promener dans la poudre un barreau aimanté, afin d'enlever les petites parcelles de fonte qu'on réunit au culot; en déduisant du poids du culot total le poids de la fonte qu'on peut obtenir ainsi rigoureusement, on connaît le poids exact de la scorie.

Il faut ensuite avoir soin de noter l'aspect du culot total, ainsi que les caractères qui appartiennent à la fonte et à la scorie : on obtient de la sorte des indices sur la nature des substances contenues dans la matière ferrugineuse qui peuvent guider pour le travail en grand.

Un seul essai ne saurait suffire, il est nécessaire d'en faire un second. Si les résultats obtenus coïncident suffisamment, l'essai est considéré comme bon et les résultats obtenus comme exacts. Mais on peut, au moyen d'opérations très-simples que nous allons succinctement indiquer, se dispenser de ce double essai.

§ 693. Au moyen d'une calcination et d'un grillage, on peut doser l'eau, l'acide carbonique et les matières volatiles combustibles. En traitant un poids connu de la matière bien pulvérisée par l'acide acétique ou l'acide azotique très-faible, on détermine la quantité de calcaire pur ou magnésien. Lorsque ces acides n'ont plus d'action, on reprend le résidu par l'acide chlorhydrique bouillant ou mieux par l'eau régale, qui dissout le fer et le manganèse, et l'on obtient alors la quantité de quartz ou d'argile qui entrait dans la composition du minerai.

Ces opérations préliminaires terminées, on ajoute à la matière ferrugineuse le fondant le plus convenable, et l'on opère ainsi que nous venons de le dire.

§ 694. Ces premières notions exposées, nous allons nous occuper de la théorie des opérations métallurgiques qui ont pour but de convertir en fer l'oxyde des minerais.

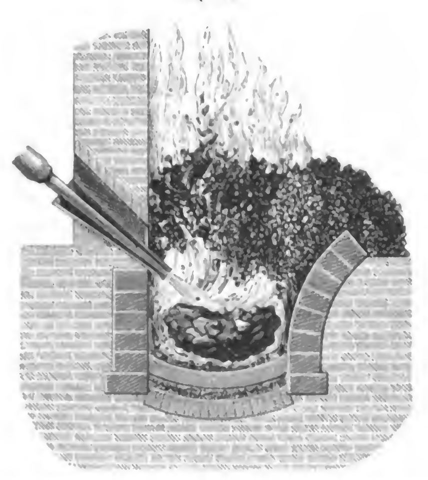
Les minerais ordinaires sont des mélanges intimes et agrégés d'oxyde de fer et d'argile ou de calcaire. L'argile est elle-même composée de beaucoup de silice, d'un peu d'alumine, de quelques centièmes d'oxyde de fer et d'un peu de carbonate de chaux. Si l'on réduisait les minerais par un gaz, on aurait des parcelles métalliques disséminées dans une matière inerte, dont la présence rendrait impossible l'emploi du métal. Or ces matières fondent généralement ou du moins peuvent devenir fusibles à la température à laquelle le fer lui-même est pâteux. En battant alors fortement la masse, le fer s'agrégera, tandis que les matières étrangères, amenées à l'état de fusion, suinteront de tous côtés.

La gangue la plus ordinaire des minerais est de l'argile, substance tellement infusible, qu'elle sert à former les creusets réfractaires; si l'on ajoutait à ce silicate de la potasse ou de la soude, on obtiendrait un composé très-fusible, et d'autant plus fusible que ces bases y seraient en plus grande quantité; comme la potasse et la soude sont fort chères, on les remplace par une base plus commune, la chaux. La présence de la chaux détermine donc la formation d'un silicate double d'alumine et de chaux fusible à une très-haute température.

§ 695. Quelquefois l'addition de la chaux n'est pas nécessaire. Si le minerai est très-riche en peroxyde de fer et s'il contient de l'oxyde de manganèse, il se formera directement à une haute température un silicate double d'alumine et de manganèse et de fer, composés qui sont très-fusibles. On voit que, dans ce cas, le minerai fournit lui-même la quantité de base nécessaire pour que la silice puisse fondre. Le silicate double forme, au milieu des cendres du fourneau, une scorie vitreuse; mais à mesure que la silice est saturée, la partie de peroxyde de fer qui est en contact avec le charbon se trouve réduite. Ce procédé n'est évidemment applicable que dans le cas où le minerai qu'on exploite est très-riche. Pour un minerai pauvre, le peroxyde de fer suffirait à peine à saturer la silice, et les quantités de fer réduites seraient insignifiantes. Il faudrait donc, dans ce cas, opérer, comme on l'a dit plus haut, en ajoutant de la chaux.

§ 696. Dans le procédé d'extraction du fer connu sous le nom de *méthode catalane,* dont on fait encore usage au pied des Pyrénées, dans le comté de Foix, dans la Catalogne, on peut se dispenser de l'addition de la chaux, ce qui est d'autant plus avantageux que l'on obtient un silicate plus fusible et que l'on n'est pas obligé de passer par l'intermédiaire de la fonte pour obtenir ensuite le fer. L'appareil dont on se sert est fort simple : il rappelle en quelque sorte la disposition de nos foyers ordinaires. On creuse dans le sol une sorte de trou-de-loup (*fig.* 176) qu'on remplit de com-


Fig. 176.



bustible et qu'on recouvre de minerai, sauf en une partie. En ce point pénètre dans le combustible une tuyère par laquelle de forts soufflets, mus par des machines, envoient de l'air au milieu du brasier. L'air, fortement lancé vers le fond du creuset, convertit d'abord le charbon en acide carbonique, mais ce gaz est ramené bientôt à l'état d'oxyde de carbone par son passage au milieu de couches supérieures de charbon. Le minerai, fortement échauffé, est réduit à l'état de métal par une portion de cet oxyde de carbone dont l'excès vient brûler à la surface du minerai. A une température assez élevée, le silicate double, qui forme la scorie,

fond en même temps que le fer, et s'agglutine en prenant une consistance pâteuse.

Une portion de cette scorie s'écoule par une ouverture pratiquée dans la partie inférieure du creuset, l'autre portion reste emprisonnée dans la masse spongieuse du métal.

On porte enfin cette masse sous un lourd marteau mû par une machine hydraulique ou par une machine à vapeur. Les matières inertes suintent alors par les pores à mesure que la loupe est battue. Comme la température de cette loupe est très-élevée, on peut la battre fort longtemps sans qu'elle perde assez de chaleur pour ne pouvoir plus être travaillée au marteau. On coupe ensuite la loupe, ce qui se fait en y enfonçant, à l'aide du même marteau, des coins de fer aciéreux dont l'angle est taillé en biseau; on la sépare ainsi en *lopins*, qu'on reporte au foyer s'il est besoin, et qu'on forge ensuite en barres en les martelant.

§ 697. Quand le combustible est trop cher et le minerai trop pauvre, on est obligé d'employer une méthode toute différente. Dans ce cas, il faut éliminer les matières inertes sans perdre de fer et cependant en les rendant fusibles. Les procédés qu'on emploie tiennent alors à la nature du minerai, dont on peut déterminer la composition soit par des analyses exactes, soit par des réductions en petit dans un creuset, ainsi que nous l'avons indiqué § 692. Supposons que la silice ne soit pas saturée par l'alumine, il sera nécessaire d'ajouter un fondant calcaire : on prendra pour cet usage le carbonate de chaux auquel on donne le nom de *castine*, sel qui, à la température élevée des appareils employés, passe à l'état de chaux et se combine avec la silice en formant un silicate double fusible. Lorsqu'au contraire la gangue est calcaire, on y ajoute une proportion convenable d'argile qui prend alors le nom d'*erbue*.

Lorsque le minerai n'est pas riche et que le contact des gaz réducteurs a besoin d'être prolongé davantage, il faut employer des fourneaux plus élevés que dans la méthode catalane, en même temps qu'une soufflerie plus puissante.

A partir du VIIIe siècle et vers le commencement, en Styrie, en Allemagne, en Suède, dans l'Alsace, on commença par faire usage d'une pyramide tronquée assise sur sa base la plus large. Plus tard, on remplaça cette pyramide par deux cônes adossés par leurs

grandes bases. Par la partie supérieure, désignée sous le nom de *gueulard*, on chargeait le minerai et le combustible. Après douze heures de travail, la masse était enlevée par des ouvertures pratiquées dans l'embrasure des soufflets. Quant au reste, il était évacué avec une grande perte de temps et de combustible.

Les produits ainsi obtenus étaient peu abondants et très-variables; tantôt on obtenait du fer, tantôt de l'acier ou de la fonte.

Dans le IXe siècle, l'art des forges s'étendit vers le nord, dans la Bohême, dans la Saxe et dans le Hartz.

Les usines d'Espagne et celle des Pays-Bas prospéraient dans le Xe siècle.

On ne peut déterminer l'époque et la contrée où les appareils précédents furent convertis en hauts fourneaux. En Angleterre, on coula déjà beaucoup de bouches à feu en fonte de fer dans le XVIe siècle (en 1547) : il est donc certain que l'on y connaissait alors ces appareils.

L'emploi du coke dans les hauts fourneaux date de 1720. Sturtevant prit, en 1612, une patente pour l'emploi de cette substance. De semblables patentes furent données à Ravenson, en 1613, et à Dudley, en 1619; mais il s'écoula près d'un siècle encore avant que la fusion des minerais de fer par le coke, dans les hauts fourneaux, fût couronnée de succès. Cette découverte passa d'Angleterre en Silésie, en 1795.

En France, la création de la première usine où l'on fit usage du coke, pour le traitement du fer, date de 1781.

C'est en 1784 qu'on fit, en Angleterre, les premiers essais d'affinage dans les fours à réverbères au moyen de la houille.

§ 698. Ceci posé, nous allons examiner avec détail la nature des phénomènes chimiques qui s'accomplissent dans les *hauts fourneaux* (*fig.* 177), et nous nous efforcerons de faire comprendre comment, grâce aux recherches si remarquables de M. Ébelmen, la théorie de ces appareils peut être établie avec simplicité.

La capacité d'un haut fourneau se compose de quatre parties distinctes continues, ayant une verticale pour axe commun (*fig.* 178, 179 et 180, *Pl. VII*), ce sont :

1°. La *cuve* C.

2°. Les *étalages* E.

Ces deux parties ont la forme de deux troncs de cône adossés

Fig. 177



par leur base la plus large, et sont reliées par une courbe douce; on donne à cette partie du fourneau le nom de *grand ventre* V. Immédiatement au-dessous des étalages se trouvent :

3°. L'*ouvrage* O, capacité de forme prismatique dont la partie inférieure reçoit les tuyères 0 des machines soufflantes qui amènent l'air dans le fourneau;

4°. Enfin le *creuset* c, capacité située au-dessous des tuyères, qui reçoit le laitier et la fonte provenant de la réduction des minerais.

C'est par le *gueulard* G, ouverture pratiquée à la partie supérieure de la cuve, qu'on introduit le mélange des minerais, du fondant et du combustible, et c'est par la base de l'ouvrage qu'afflue incessamment l'air nécessaire à la combustion. Le charbon joue dans cette opération un triple rôle : une première portion développe la chaleur nécessaire à l'action chimique et à la fusion des corps qui doivent se liquéfier ; une seconde portion, en passant à l'état d'oxyde de carbone, constitue l'agent réducteur qui sert à ramener le fer à l'état métallique ; enfin, la troisième, en s'unissant au métal réduit, le change en fonte fusible.

Il résulte de là que, dans un haut fourneau en activité, il y a constamment deux colonnes en mouvement : l'une ascendante, gazeuse, formée à son entrée d'air atmosphérique et de vapeur d'eau, et, à sa sortie, d'azote, de toutes les matières qui se sont dégagées du minerai, du fondant et du combustible, enfin de tous les produits de la combustion ; l'autre descendante, formée de matières solides à son origine, l'est en définitive de matières liquides qui se séparent en laitier et en fonte.

§ 699. Je commencerai par vous indiquer les moyens employés par M. Ébelmen pour déterminer la composition chimique de la colonne ascendante prise en différents points de sa hauteur.

Je vous ferai voir ensuite comment on peut, au moyen des faits observés par ce chimiste, établir d'une manière simple et nette la théorie des hauts fourneaux.

On éprouve de grandes difficultés pour puiser avec certitude des gaz dans certaines parties du fourneau que parcourt la colonne ascendante ; on y parvient néanmoins en laissant plonger dans chacune de ces parties, pendant un temps suffisant, un tube aspirateur dont la matière doit être choisie d'après la température qu'elle doit supporter. Ainsi au gueulard, dans la cuve, aux étalages même, on peut puiser les gaz au moyen d'un tuyau de fonte ; tandis qu'à la partie inférieure de l'ouvrage, près des tuyères, il faut employer un tube de porcelaine luté, préservé de l'action immédiate du feu par une double enveloppe de fer et de terre réfractaire, et encore est-on obligé, dans ce cas, de ne donner qu'une partie du vent.

Dans les expériences de M. Ébelmen, le tube aspirateur se trouvait toujours en communication avec un tube rempli de ponce

imprégnée d'acide sulfurique, qui faisait ainsi connaître le poids de la vapeur d'eau contenue dans les gaz.

Le gaz desséché arrivait dans un gazomètre à mercure d'une capacité de 1600 centimètres cubes environ, ou dans un récipient rempli d'eau recouverte d'une couche d'huile pour préserver le gaz de tout contact avec l'eau. Le gaz desséché arrivait dans un appareil de Liebig, y cédait son acide carbonique et passait ensuite sur de l'oxyde de cuivre porté au rouge; le carbone et l'hydrogène donnaient alors naissance à de l'acide carbonique et à de l'eau qui pouvaient être recueillis et pesés. L'azote était dosé directement.

§ 700. M. Ébelmen a pu s'assurer que le gaz des hauts fourneaux contient, dans son plus grand état de complexité, de la vapeur d'eau, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène libre et de l'azote; et que, dans le cas où l'on ajoute au charbon du bois en nature, on y rencontre en outre de l'acide acétique et des carbures d'hydrogène.

Nous allons consigner dans le tableau suivant la composition moyenne des gaz extraits à diverses hauteurs d'un haut fourneau roulant au coke.

Composition des gaz extraits d'un fourneau au coke.

	VOISINAGE de la tuyère.	A $0^m,67$ au-dessus de la tuyère.	AU VENTRE.	A LA MOITIÉ de la cuve.	AU GUEULARD.
Acide carbonique.	8,11	0,16	0,17	0,68	7,15
Oxyde de carbone.	16,53	36,15	34,01	35,12	28,37
Hydrogène	0,26	0,99	1,45	1,48	2,01
Azote...	75,10	62,70	64,47	62,72	62,47
TOTAUX.....	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

L'inspection de ces chiffres va nous permettre de nous rendre un compte exact de la marche de l'air dans le haut fourneau et des phénomènes chimiques qui s'y accomplissent.

L'air arrivant par la tuyère brûle du charbon et forme de l'acide carbonique en développant une quantité de chaleur considérable.

Cet acide carbonique rencontrant, à mesure qu'il s'élève dans l'ouvrage et dans les étalages, du charbon incandescent, se transforme en oxyde de carbone, en même temps que par le fait de cette transformation il se produit une notable absorption de chaleur. L'oxyde de carbone rencontrant à la partie supérieure des étalages et dans la cuve de l'oxyde de fer suffisamment échauffé, le réduit en repassant à l'état d'acide carbonique. Nous trouvons donc ce gaz aux deux extrémités de l'appareil : en bas, il résulte de la combustion directe du charbon aux dépens de l'oxygène de l'air ; en haut, de la combustion de l'oxyde de carbone aux dépens de l'oxygène de l'oxyde de fer.

Si nous suivons maintenant la colonne descendante, nous voyons qu'à la partie supérieure le minerai commence par se dessécher, se déshydrater, mais sans éprouver d'altération ; dès qu'il a atteint une température suffisante dans la partie inférieure de la cuve, l'oxyde de carbone le réduit, repassant à l'état d'acide carbonique qui s'ajoute à celui que dégage la castine. Dans cette partie de l'appareil le minerai perd en moyenne, d'après les recherches d'Ébelmen, les $\frac{28}{33}$ de son oxygène par la réaction de l'oxyde de carbone, et les $\frac{5}{33}$ restant depuis les étalages jusqu'à la tuyère par l'action directe du carbone. Dans les étalages la chaux commence à réagir sur la gangue, en même temps que le fer réduit se transforme en fonte en s'unissant avec du carbone et de petites quantités de silicium. Cette fonte, mêlée aux silicates, arrive dans l'ouvrage, où règne la température la plus élevée ; c'est dans la zone où se produit l'acide carbonique que la fusion complète s'opère ; les matières, en arrivant dans le creuset, se séparent suivant leurs densités respectives, la fonte gagnant le fond, tandis que le laitier surnage et finit par déborder, s'écoulant du fourneau, à mesure qu'il s'emplit, par *la dame* D, pierre réfractaire taillée en prisme, qui se trouve au-dessous et un peu en avant de la paroi de l'ouvrage qui porte le nom de *tympe* T.

Nous avons dit tout à l'heure qu'une portion de l'oxyde de fer des minerais échappait à la réduction par l'oxyde de carbone dans la cuve, et qu'elle était réduite dans les étalages par le charbon en nature.

Cela tient à ce que les charges ne descendent pas dans le fourneau d'une manière parfaitement régulière, qu'il se manifeste,

comme on dit, des chutes de mines, et que par conséquent une portion du minerai arrive dans les étalages avant d'avoir eu le contact de l'oxyde de carbone. Cet oxyde de fer s'unit alors avec la silice, et sous cette forme il exige pour sa réduction une température considérable et l'intervention du charbon. Ce fait se trouve mis en évidence par la présence d'une certaine quantité d'oxyde de carbone qui se produit dans le voisinage des tuyères, et dont la présence dans cette partie de l'appareil ne saurait trouver d'autre explication que dans l'action du charbon sur le laitier.

§ 701. Un fait des plus remarquables qui se produit dans ces réactions, c'est l'abaissement brusque de température qui se manifeste dans l'appareil par suite de la conversion de l'acide carbonique en oxyde de carbone.

D'après Ébelmen, l'espace où se développe ce maximum de chaleur est très-petit, et cela à cause de la rapidité de la conversion de l'acide carbonique en oxyde de carbone. Il en résulte un refroidissement brusque et considérable dont nous allons facilement nous rendre compte.

En effet, d'après Dulong,

1 litre de vapeur de carbone donne en brûlant 2 litres CO^2 et dégage........................ 7858 unités de chaleur.
2 litres d'oxyde de carbone donnent aussi en brûlant 2 litres CO^2 et dégagent 6260 unités de chaleur.
En se transformant en oxyde de carbone, 1 litre de vapeur de carbone n'a donc produit que..................... 1598 unités de chaleur,
soit $\frac{1}{5}$ environ de la chaleur totale.

Recherchons maintenant quelles seront les températures de combustion de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone, la combustion du charbon s'opérant dans l'air.

Or la température de combustion d'un composé binaire étant l'élévation de température qu'aurait le composé formé si toute la chaleur dégagée dans la combinaison des deux éléments était employée à élever sa température, elle sera par conséquent égale à la quantité de chaleur dégagée (mesurée au moyen du calorimètre), divisée par le produit de la chaleur spécifique et de la masse de ce composé.

Or on a :

Chaleur spécifique de l'acide carbonique...	0,221
Chaleur spécifique de l'oxyde de carbone...	0,288
Chaleur spécifique de l'azote.............	0,275
	gr
1 litre d'oxygène pèse....................	1,436
1 litre d'azote pèse......................	1,263
1 litre de vapeur de carbone pèse........	1,077
1 litre d'acide carbonique pèse...........	1,975
1 litre d'oxyde de carbone pèse..........	1,257

Ceci posé, on obtient par la formation de l'acide carbonique au moyen de l'air :

1 litre de vapeur de carbone pesant.............	1,077
consomme { 2 litres d'oxygène / 7^{lit},615 d'azote } qui pèsent.....	12,490
	13,567

Les produits de la combustion sont :

		Quantité de chaleur que prend le gaz en s'échauffant de 1°.
Acide carbonique..	3,950	0,873
Azote............	9,617	2,645
	13,567	3,518

La température de combustion sera par conséquent

$$\frac{7858}{3,518} = 2232°.$$

Si avec la même quantité d'air il ne se forme que de l'oxyde de carbone, on aura

2 litres de vapeur de carbone pesant..	2,154
9^{lit},615 d'air pesant	12,490
	14,644

qui produiront :

	gr	Quantité de chaleur que prend le gaz en s'échauffant de 1°.
4 litres d'oxyde de carbone pesant.	5,027	1.448
7^{lit},615 d'azote pesant............	9,617	2,645
	14,644	4,093

La température de combustion sera dans ce cas $\frac{3196}{4,093} = 780°$.

On voit donc que la température s'abaissera de 2232 à 780 degrés par la transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone dans le courant d'air qui traverse le fourneau. La combustion de la moitié du charbon vis-à-vis de la tuyère produit donc une température énorme; tandis que la combustion de l'autre moitié détermine une absorption considérable de chaleur latente, et un abaissement correspondant dans la température du foyer.

Dans les hauts fourneaux alimentés par le coke, la partie de l'appareil où s'opère la transformation complète de l'oxygène en oxyde de carbone paraît plus éloignée de la tuyère que dans les fourneaux au charbon de bois. Les ouvrages de ces derniers sont aussi généralement moins élevés que ceux des fourneaux à coke. La plus importante cause de refroidissement des gaz est donc la formation de l'oxyde de carbone. L'expulsion de l'acide carbonique et de l'eau des minerais qui s'opère à des hauteurs différentes de la cuve produit également une absorption considérable de chaleur latente, encore indéterminée quant à présent.

§ 702. Nous avons vu plus haut que la majeure partie de l'oxyde de fer était réduite dans la cuve sans dépense de charbon, tandis que l'autre portion donnait lieu à une consommation plus ou moins grande de ce combustible. Les recherches de Dulong vont encore nous servir à expliquer ces résultats.

En effet, ce physicien a observé que dans la combustion du fer par l'oxygène 1 litre de ce gaz produisait 6216 unités de chaleur. L'oxyde de fer en perdant son oxygène absorbera nécessairement toute la chaleur produite dans la combinaison. Il y aura donc 6216 unités de chaleur rendues latentes.

Si l'on admet maintenant que la réduction s'opère par la transformation de l'oxyde de carbone en acide carbonique, ce qui a lieu sur toute la hauteur de la cuve, on trouve que 2 litres d'oxyde de carbone en se combinant avec 1 litre d'oxygène produisent 6260 unités de chaleur, nombre sensiblement égal au précédent. On peut donc admettre d'après cela que la réduction de l'oxyde de fer par l'oxyde de carbone a lieu sans effet calorifique sensible.

Il n'en est plus de même si la réduction s'opère au moyen du charbon avec formation d'oxyde de carbone. Dans ce cas 1 litre d'oxygène ne dégage, pour transformer 1 litre de vapeur de carbone en 2 litres d'oxyde de carbone, que 1598 unités de chaleur,

d'où l'on conclura nécessairement qu'il y a 4618 unités de chaleur rendues latentes par la réduction de l'oxyde de fer en fer métallique. Il se brûle, en outre, en même temps, 1 litre de vapeur de carbone. Il y a donc, dans ce cas, double consommation de charbon : la première nécessaire pour restituer au fourneau les 4618 unités de chaleur rendues latentes; la seconde employée à la formation de 2 litres d'oxyde de carbone.

Parmi les minerais de fer, les uns, comme les hydroxydes en grains à gangue argileuse ou calcaire, sont entièrement réductibles par l'oxyde de carbone; les autres, comme les peroxydes anhydres et les silicates, exigent une température très-élevée; de plus, leur réduction est accompagnée de la formation d'oxyde de carbone. Ces derniers consommeront donc une proportion plus considérable de charbon.

§ 703. Les dimensions des hauts fourneaux varient suivant qu'ils sont alimentés par du charbon de bois ou par du coke. Dans le premier cas, on leur donne environ 10 mètres de hauteur depuis le fond du creuset jusqu'au gueulard; ils n'ont en général que deux tuyères. Dans le second, cette hauteur s'élève jusqu'à 15 ou 18 mètres; ils reçoivent en outre (*fig.* 180, *Pl. VII*) le vent de trois tuyères.

Lorsqu'on fait usage de charbon de bois, on cherche à produire les laitiers les plus fusibles; les dosages du fondant et du minerai sont faits alors de telle sorte, que l'oxygène des bases réunies soit à l'oxygène de la silice :: 2 : 3. Vient-on à remplacer le charbon de bois par du coke, il faut, alors même qu'on opère avec des minerais identiques, forcer la proportion de castine, bien qu'en agissant de la sorte on diminue notablement la fusibilité des laitiers. Cela tient à ce que le coke étant presque toujours pyriteux, il se produirait du sulfure de fer qui, passant dans la fonte, en altérerait la qualité. Or, dans le cas où l'on emploie un excès de chaux, le soufre se transforme tout entier en sulfure de calcium qui jouit de la propriété de se dissoudre dans le laitier, de sorte qu'on n'a plus à craindre alors que la fonte soit sulfurée. Mais ce laitier devenant moins fusible, il devient nécessaire de développer une plus grande quantité de chaleur dans ces appareils. Comme à cette température élevée le fer décompose la silice en présence de charbon, il en résulte nécessairement que les fontes

au coke sont plus riches en silicium que les fontes au charbon de bois.

Quoi qu'il en soit, lorsqu'il s'est accumulé dans le creuset une quantité convenable de fonte, on débouche avec un ringard le *trou de coulée* qu'on avait maintenu fermé pendant l'opération à l'aide d'un tampon d'argile; le métal fondu s'écoule et vient se rendre dans des cavités creusées dans le sable; il prend alors la forme de demi-cylindres auxquels on donne les noms de *gueuses* ou *gueusettes*, suivant leurs dimensions.

DES FONTES.

§ 704. La fonte que l'on obtient dans les hauts fourneaux n'est pas toujours identique avec elle-même; on peut la ramener à deux types, la fonte grise et la fonte blanche.

La fonte grise possède une couleur qui varie du gris noir au gris clair; elle est douce, se laisse limer et marteler sans se rompre sous les chocs.

La fonte blanche possède un éclat métallique et quelquefois une couleur argentine; contrairement à la précédente, elle est dure, se laisse difficilement attaquer à la lime, et se brise facilement sous le choc.

On distingue encore la fonte truitée, mais celle-ci n'est qu'un mélange de fonte blanche et de fonte grise, participant des propriétés de l'une et de l'autre.

La fonte grise, à cause de ses propriétés, est employée à la fabrication de tous les objets qui peuvent être exposés à des chocs. Ceux-ci s'obtiennent au moyen d'une opération qu'on appelle *moulage*. Les moulages sont de première ou de seconde fusion; dans le premier cas, on reçoit la fonte au sortir des hauts fourneaux dans des moules en sable : c'est ainsi que l'on moule les grands objets, comme les tuyaux qui servent à faire les conduites d'eau, etc. Quand on veut faire, au contraire, de petits objets qui, par conséquent, doivent avoir un fini plus grand, on refond la matière soit dans de petits fourneaux à cuve auxquels on donne le nom de *cubilots*, soit dans des fourneaux à réverbère. Dans ce cas, ou bien on fait rendre la fonte directement dans les moules, ou bien on la puise dans des poches de fer, et on la coule dans

des moules convenablement préparés. On donne à ce dernier procédé le nom de *moulage à la cuiller.*

Toutes les fontes ne se prêtent pas au moulage en seconde fusion; il est nécessaire qu'elles soient riches en carbone, sans cela elles perdraient trop de leur fluidité en s'affinant partiellement.

La fonte blanche sert à faire du fer doux en barres. La meilleure pour cet usage, mais aussi la plus rare, c'est la fonte blanche cristallisée. Elle est extrêmement dure et se présente sous l'aspect de lames miroitantes, elle sert surtout à faire l'acier. La fonte blanche ordinaire est à petits grains. Elle contient souvent du manganèse, et 2 à 5 pour 100 de carbone. Quand un fourneau donne des fontes grises, on peut souvent lui faire produire de la fonte blanche, en augmentant beaucoup la quantité de minerai; on dit alors qu'on l'obtient par surcharge de minerai. On peut encore transformer la fonte grise en fonte blanche en la refroidissant rapidement. Pour cela, au moment où l'on vient de couler la gueuse, on jette de l'eau dessus, la fonte se refroidit très-rapidement et devient blanche. Ce changement peut nous rendre compte de la différence qui existe entre ces deux fontes.

En effet, quand on examine à la loupe la cassure de la fonte grise, on reconnait bientôt que sa couleur est due à une multitude de paillettes noires disséminées dans toute la masse, et qui ne sont autre chose que du graphite; la fonte blanche, au contraire, présente partout une couleur uniforme, de sorte que l'on peut dire que, dans la fonte grise, une partie du carbone n'est que mécaniquement interposée, tandis que dans la fonte blanche tout le carbone est à l'état de combinaison. Rien de plus simple maintenant que de nous rendre compte de la formation des fontes blanches ou grises dans les circonstances que nous venons d'indiquer. L'affinité du fer pour le carbone augmente beaucoup avec la température, de sorte que plus elle est élevée, plus il peut dissoudre de carbone. Quand le refroidissement est lent, le fer reste seulement combiné avec la quantité de carbone qu'il peut prendre à cette température, en sorte qu'il en abandonne une partie; mais comme l'action est lente, il l'abandonne en paillettes cristallines. Au contraire, pour la fonte blanche, le refroidissement étant subit, le carbone ne peut se séparer, et reste tout entier à l'état de combinaison. Dans les hauts fourneaux, on

voit ces phénomènes s'effectuer à chaque instant. Comme il est impossible d'avoir constamment une température égale, l'affinité du fer pour le carbone varie à chaque instant, de sorte qu'il se dépose souvent dans les crevasses du fourneau des feuillets de graphite cristallisés qui acquièrent même quelquefois des dimensions considérables.

Nous avons dit précédemment qu'on pouvait obtenir à volonté de la fonte blanche ou de la fonte grise, suivant qu'on l'abandonnait à un refroidissement brusque ou gradué, de telle sorte, que le passage de l'une de ces variétés à l'autre se rattacherait à des conditions de trempe et de détrempe. Toutefois, lorsque les fontes renferment du soufre, du phosphore et du manganèse, elles restent souvent blanches, même après un refroidissement très-lent. Il n'y a donc que les fontes pures qui présentent ces transformations d'une manière certaine.

§ 705. La température la plus basse donne la fonte la plus riche en charbon, et la plus pauvre en silicium et en métaux terreux. La température la plus élevée donne, au contraire, des fontes très-siliceuses et moins riches en charbon.

On se rend facilement compte de ces variations, car la réduction du fer qui s'opère en présence du charbon donne d'abord naissance à du carbure de fer. Celui-ci réagit à son tour sur la silice et les oxydes terreux qui font partie du laitier à mesure que la température s'élève. Il en résulte de l'oxyde de carbone qui se dégage, tandis que le silicium et les métaux réduits entrent en combinaison avec la fonte non attaquée, et en modifient la composition.

Un laitier très-fusible ne permet pas de produire autre chose que de la fonte blanche, ce qui se conçoit facilement, car, en raison de sa fusibilité même, la matière ne peut séjourner assez longtemps dans la partie la plus chaude du fourneau pour que la production de la fonte grise ait lieu.

La transformation de l'oxyde de fer des minerais en carbure de fer ou fonte étant comprise, nous allons passer en revue les méthodes au moyen desquelles on peut opérer la conversion de cette fonte en fer ductile.

TRANSFORMATION DE LA FONTE EN FER DOUX.

§ 706. Cette opération s'exécute par deux procédés, que l'on nomme *affinage au petit foyer* et *affinage au four à réverbère*.

L'affinage au petit foyer donne un fer très-doux et par conséquent de très-bonne qualité, mais qui revient très-cher à cause de la main-d'œuvre. Cet affinage se fait dans un foyer qui ne diffère pas sensiblement de la forge catalane. On remplit la cavité de combustible et l'on donne peu à peu tout le vent du soufflet. Lorsque le feu est en pleine activité, on fait pénétrer au milieu du charbon incandescent et au-dessus de l'ouverture de la tuyère, une gueuse de fonte qu'on monte sur des rouleaux afin de pouvoir la manœuvrer plus commodément. La fonte est uniquement composée de fer et de carbone, quand on l'a obtenue au charbon de bois, et de fer, carbone et silicium, quand on l'a obtenue au coke. Lorsque la gueuse est au milieu du feu, elle ne tarde pas à fondre et tombe en gouttelettes sous le vent de la tuyère; alors le carbone et le silicium brûlent, ainsi qu'une partie du fer : il se forme de l'acide carbonique qui passe bientôt à l'état d'oxyde de carbone et de l'acide silicique qui s'unit à l'oxyde de fer formé, de sorte qu'il en résulte des silicates de fer. La composition de ces silicates est variable, mais elle tend en général vers la formule

$$SiO^3, 3FeO.$$

Si l'on chauffe au contact de la fonte un silicate plus basique, une portion de l'oxyde est réduite par le carbone et le silicium de la fonte, et le silicate tend à revenir à la composition précédente. La fonte peut même réagir sur ce dernier silicate, mais beaucoup plus difficilement, de sorte que les silicates qui tendent à se former se rapprochent de cette formule. C'est sur cette réaction fort simple qu'est basée la conversion de la fonte en fer ductile.

Le métal fondu tombe au fond du creuset, y prend de la consistance et s'épaissit de plus en plus en se décarburant, ce qui tient à ce que le fer est beaucoup moins fusible que la fonte. L'ouvrier agite avec un ringard cette masse pâteuse pour la réunir ; on dit alors que le fer *prend nature*. Quand on juge qu'il y a assez de métal fondu, on retire la gueuse, on augmente tout à la fois la

chaleur et le vent, afin de rendre la matière plus fluide, puis, avec des ringards, des ouvriers soulèvent la loupe pour l'exposer au vent du soufflet; c'est ce qu'on nomme *avaler la loupe*. Enfin, quand le fer semble assez affiné, on porte la loupe sous un marteau mû par une machine hydraulique, on la comprime ainsi fortement dans tous les sens, après quoi on la divise en lopins qu'on fait chauffer de nouveau avant de les forger en barres.

Le fer qu'on obtient par cette méthode est de très-bonne qualité, mais il en résulte un déchet très-considérable. Ainsi, de 100 kilogrammes de fonte on ne retire en moyenne que 75 kilogrammes de fer ductile.

AFFINAGE DE LA FONTE PAR LE PROCÉDÉ ANGLAIS.

§ 707. On s'est proposé, en Angleterre, d'affiner la fonte par un procédé qui permît d'obtenir, dans le plus court espace de temps, la plus grande quantité de fer, et surtout de substituer, dans les procédés d'affinage, la houille au charbon de bois, perfectionnement indispensable dans un pays où le bois est rare et cher, tandis que la houille s'y rencontre en grande abondance. Mais ici se présente une difficulté; en effet, si l'on opère comme dans les hauts fourneaux, c'est-à-dire en disposant le combustible et le minerai par lits alternatifs, le sulfure de fer, qu'on rencontre souvent dans les houilles, donnerait naissance à la production d'un sulfure de fer qui, passant dans la fonte, nuirait à la qualité du fer. L'affinage par la méthode anglaise se divise en deux phases distinctes comme dans la méthode du petit foyer, dont la seconde a précisément pour objet de ramener le fer à l'état métallique en le débarrassant des matières qui le rendent impur, sans qu'il ait le contact du charbon au moyen de la flamme seule.

La première opération s'appelle le *finage*, la seconde le *puddlage*.

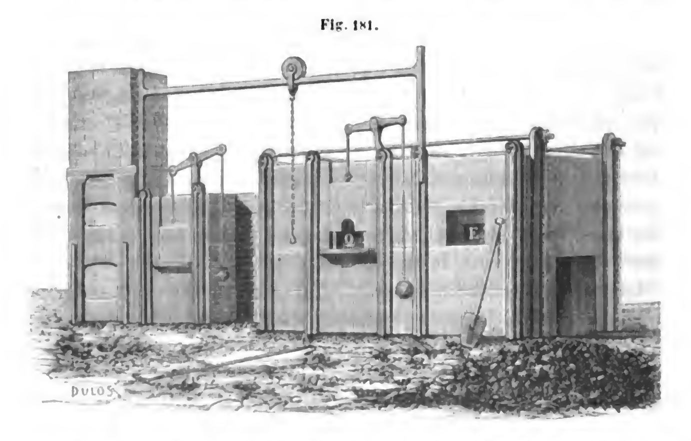
L'opération du finage a pour but de faire arriver la fonte liquéfiée par l'action de la chaleur dans un courant d'air. Les gouttelettes, se trouvant dans une atmosphère oxydante, perdent les matières que l'oxygène peut brûler, savoir le silicium et une partie du carbone. Comme les fontes qu'on traite ainsi sont généralement obtenues dans les hauts fourneaux à coke, elles renferment une assez forte proportion de ces matières. Les silicates qui prennent naissance dans cette opération se rassemblent en scories

dont la pesanteur spécifique est moindre que celle de la fonte, et qui, par conséquent, nagent au-dessus du métal fondu. Quand le combustible est affaissé et que la fonte est en pleine fusion, les tuyères donnent leur vent à la surface du bain métallique liquide, et projettent dehors une partie du laitier qui recouvre la surface. Le laitier obtenu dans le finage contient une plus forte proportion d'oxyde métallique que celui des hauts fourneaux. Il renferme aussi des silicates qui proviennent du silicium qui était combiné avec le métal, et qui a été brûlé par le vent des soufflets. Lorsque l'opération est terminée, l'ouvrier fait écouler le métal dans une rigole, où il s'étend sous forme de nappe; il le refroidit alors brusquement par des affusions d'eau froide : on obtient de la sorte une fonte blanche très-cassante, moulée sous forme de plaques, à laquelle on donne le nom de *fine-métal*.

Par cette première opération, qu'on appelle le *finage*, on enlève à la fonte la majeure partie de son silicium; pour lui enlever son carbone, on la soumet à une nouvelle opération à laquelle on donne le nom de *puddlage*.

Le four à puddler est une sorte de fourneau à réverbère (*fig.* 181),

Fig. 181.



dont la flamme est attirée du foyer par-dessus la sole où se fait le puddlage de la fonte jusqu'à la cheminée. Il se compose d'une grille (*fig.* 182 et 183, *Pl. VII*) ou foyer A où l'on met le combustible,

une porte E permet à l'ouvrier de s'assurer si la combustion est assez active, d'apporter du combustible et de donner de l'air si l'on craint que la masse d'oxygène ne soit pas assez considérable dans le fourneau. Vient ensuite la sole B, dont le fond est en fonte et les doubles parois en pierres réfractaires. Il existe entre la sole et la grille une sorte de pont P qui empêche que la flamme ne soit immédiatement en contact avec la sole et la force de s'élever au-dessus. La couverture du fourneau G s'abaisse de la grille à la sole; elle est construite en briques réfractaires peu épaisses, parce que cette partie de l'appareil a souvent besoin de réparations qui exigent qu'on la démonte, aussi bien que la toiture en fonte qui recouvre cette paroi réfractaire. Au delà de la sole vient la cheminée C, qui en est séparée par un second pont P'. La cheminée porte à son sommet un registre qui sert à régler le tirage; la cheminée elle-même s'élève à 9 ou 10 mètres au-dessus du sol. On commence par remplir de combustible la grille dont le fond est formé de matières excessivement réfractaires, et, pour activer le tirage, on ouvre le registre. La sole en fonte est recouverte de sable fin S ou de scories rendues moins fusibles que les scories ordinaires, et que l'on emploie porphyrisées. Le fond de la sole est, de cette manière, parfaitement uni, on le charge de fine-métal, et quand l'opération est commencée, on ferme le registre et on laisse le puddlage se faire dans le temps convenable. Pour s'assurer que l'opération marche bien, l'ouvrier peut ouvrir une petite ouverture qui donne sur la sole. Quand il a besoin de travailler dans l'intérieur, il y rentre par la porte Q.

Le métal étant ainsi disposé sur la sole, on le voit bientôt rougir, puis blanchir sous l'action de la chaleur; il s'échappe de sa surface de petites flammes bleues provenant de l'oxyde de carbone. Le tirage est assez fort pour que la sole se trouve toujours dans une atmosphère oxydante et que la flamme non-seulement passe dans la cheminée, mais encore sorte par sa partie supérieure. C'est même à ce dernier signe qu'on reconnaît quelquefois si l'opération marche bien. Dès que le fine-métal a pris un état demi-pulvérulent, demi-pâteux, l'ouvrier commence à travailler la fonte, à la puddler, comme on dit. Il retourne la masse de manière que toutes ses parties arrivent successivement au contact de l'oxyde de fer, qui brûle par son oxygène le carbone qui ren-

dait encore le métal impur. C'est à la couleur seulement que l'ouvrier reconnaît si la matière a été suffisamment brassée. Plus on prolongerait l'opération, plus le métal serait pur, mais aussi plus on en perdrait. Il faut donc arrêter le puddlage au moment où paraît la couleur du métal, moment qu'une grande habitude permet à l'ouvrier de saisir.

On roule alors avec un ringard une petite masse de métal, à laquelle s'agglutinent bientôt des parcelles métalliques moins considérables. Quand cette loupe a acquis une grosseur suffisante, on la retire et on la porte sous le martinet, où on la frappe jusqu'à ce qu'elle ait pris la forme parallélipipédique. La petite quantité de scories qui restait dans la masse est exprimée par ces chocs réitérés. Quand le bloc de fer a été suffisamment battu, s'il est encore chaud, on le passe sous les cylindres préparateurs, puis sous les cylindres étireurs.

Dans le puddlage comme dans l'affinage au petit foyer, la conversion de la fonte en fer ductile s'effectue par l'action réciproque du carbure de fer et des silicates de fer très-basiques avec lesquels il est en contact.

Pour terminer l'histoire des produits d'arts obtenus au moyen du fer, nous dirons quelques mots des aciers.

ACIER.

§ 708. On désigne sous ce nom un carbure de fer qui contient moins de carbone que la fonte.

On peut le préparer, soit en enlevant à cette dernière une certaine quantité de charbon, et l'on a ce qu'on appelle l'*acier naturel ;* soit en unissant du fer au charbon, on obtient alors l'*acier de cémentation.*

La préparation de l'acier naturel se fait au moyen de fontes pures, c'est-à-dire ne contenant plus de soufre.

On conçoit, en effet, que si le fer en retenait encore, il serait difficile de l'en priver sans lui enlever trop de carbone. Pour la préparation de l'acier naturel, on emploie des minerais manganésifères qui donnent des fontes miroitantes, lamelleuses et chargées de carbone; ce manganèse rend les scories très-fluides et ralentit leur action décarburante. Ces fontes se préparent au charbon de bois à une basse température; par conséquent, elles contiennent

peu de silicium, et la proportion de charbon est, en moyenne, de $\frac{5}{100}$. On les affine au petit foyer, de manière à leur laisser encore du carbone. C'est à l'habitude qu'on doit de saisir le moment convenable où il faut arrêter l'affinage pour avoir l'acier. On travaille ensuite cet acier comme le fer ordinaire, on le martelle et on le réduit en barres. On n'obtient pas ainsi de l'acier bien homogène, l'affinage donne du fer doux en même temps que du fer aciéreux. Il faut donc trier ces deux sortes de fer; pour cela, on fait l'opération connue sous le nom de *trempe*. A cet effet, on chauffe fortement le bout des barres et on les plonge dans l'eau froide, puis on les bat. Si la barre casse, c'est de l'acier, sinon c'est seulement du fer doux. C'est surtout en Allemagne, sur les bords du Rhin, qu'on prépare cette sorte d'acier.

L'acier se prépare plus communément au moyen de la cémentation, dans de grandes caisses fixes (*fig.* 184) de 3 à 5 mètres de

Fig 184.



longueur, de 0m,7 à 0m,9 de largeur et autant de hauteur, dont la température peut être élevée par un foyer disposé de telle sorte, que la flamme les entoure de toutes parts, et recouvertes d'un four. On dispose des couches alternatives de brasque, ou charbon fin, auquel on ajoute quelquefois des cendres et du sel marin, et des barreaux de fer peu épais; on fait marcher le foyer pendant dix ou quinze jours consécutifs, suivant l'épaisseur des barres. L'ouvrier retire de temps en temps du fourneau de cémentation une barre qui sert de montre et permet ainsi de reconnaître à quel degré elle est carburée. Quand on reconnaît qu'elle l'est suffisamment, on laisse refroidir le fourneau et on enlève les barreaux.

Il est facile de juger, à l'inspection de leur surface, qu'il s'est produit une réaction entre le fer et le carbone.

Dans cette opération la carburation s'est faite de l'extérieur à l'intérieur, aussi les couches sont-elles superposées dans l'ordre de la plus grande carburation, la plus carburée est au dehors. L'acier ainsi obtenu n'est donc nullement homogène, il présente à la surface des sortes d'ampoules qui laisseraient croire qu'il a fondu et que des gaz se sont dégagés de l'intérieur : on l'appelle pour cette raison acier *poule;* on le martelle et on le fait passer au cylindre pour le rendre plus homogène.

Mais si l'on veut faire disparaître les défauts de l'acier, il faut lui faire subir une préparation dont on a fait pour la première fois usage en Angleterre en 1750. Le but de cette opération est de rendre l'acier plus homogène. Pour cela on prend un grand creuset qu'on remplit de brasque. On pratique une cavité dans la partie supérieure du creuset, et l'on emplit cette cavité d'un mélange intime de charbon et d'acier de cémentation coupé en très-petites barres. On recouvre ensuite le creuset soit avec de la brasque, soit avec des matières vitreuses fusibles, pour éviter le contact de l'air; enfin on met le creuset dans un fourneau à vent. On élève la température de telle sorte, que l'acier entre en fusion; alors le fer se trouve sur une plus grande surface en contact avec le charbon, et de plus, comme la fusion renouvelle les surfaces, l'acier se trouve à peu près également carburé dans toutes ses parties. Il ne reste plus qu'à le courber, à le marteler et l'étirer en barres. On obtient ainsi l'acier Osman d'Angleterre. Il renferme moins de carbone que l'acier de France, mais surtout moins de silicium et moins de phosphore. Cet acier présente une texture très-homogène. Il est ductile et malléable, et sert aux usages les plus délicats de la coutellerie et de la bijouterie.

Un acier de qualité supérieure est l'*acier indien* ou *wootz*. Les Indiens l'obtiennent en carburant le fer au moyen de certaines plantes. Sa préparation est peu connue. On ne le prépare, à ce qu'il paraît, qu'en petites quantités à la fois; c'est précisément à cause de cela qu'il est plus homogène et plus facile à travailler.

Pour certains instruments, les instruments aratoires par exemple, l'acier serait trop cassant, mais le fer doux serait d'une usure trop rapide. Il faut donc les réunir en proportions telles, que le mélange

soit à la fois résistant et dur à user. On emploie pour cela des aciers damassés faits avec des aciers de cémentation battus dans tous les sens, de manière que les molécules de fer doux se mêlent autant que possible à celles de l'acier tant à l'intérieur qu'à la surface. Un autre moyen d'obtenir l'acier damassé, consiste à faire des étoffes d'acier pour ainsi dire, ou à corroyer l'acier; pour cela on met alternativement des barres de fer doux et des barres d'acier pur, on les élève à la température du rouge blanc et on les bat; elles se soudent et se mélangent. On obtient ainsi un fer carburé très-dur et qui jouit de quelques propriétés remarquables.

Si l'on a battu de l'acier de cémentation non homogène au point d'en faire une lame, la surface est formée à la fois de fer doux et de fer carburé; vient-on à le plonger dans de l'eau renfermant de l'acide sulfurique ou de l'acide nitrique, on enlève ainsi la première couche de métal qui est du fer doux, parce que ce dernier est plus mou, et qu'il a dû venir à la surface pendant l'opération du battage; on met ainsi à nu la seconde couche du métal qui est formée de fer doux et de fer aciéreux. Les parties qui contiennent du charbon prennent une couleur noire après qu'on a nettoyé la lame avec de l'eau de chaux pour que les taches ressortent bien; il faut quelquefois plusieurs lavages à l'eau acidulée, le damassé n'existe qu'à la surface.

En traitant de la préparation de l'acier de cémentation, nous avons dit que certains fabricants mettaient dans leur cément une quantité de sel marin; l'acier obtenu dans ces circonstances présente assez souvent une plus grande dureté que l'acier ordinaire. Ce fait pourrait s'expliquer facilement d'après une observation récente et curieuse de M. Jacquelain, qui a vu qu'en alliant environ $\frac{1}{1000}$ de potassium au fer doux on pouvait obtenir un composé très-aigre et doué de propriétés qui caractérisent les aciers. C'est peut-être alors au sodium contenu dans les produits précédents qu'il faut attribuer les propriétés qui ont été observées.

§ 709. Si l'on prend du fer et qu'on le porte à une haute température, puis qu'on le refroidisse brusquement par l'immersion dans l'eau, il n'acquiert aucune qualité nouvelle. Si l'on chauffe fortement l'acier et qu'on le laisse refroidir naturellement, il n'est pas altéré non plus; mais si l'on plonge une barre d'acier portée au rouge blanc dans de l'eau froide, cet acier devient très-dur et très-cassant, et

sa dûreté devient d'autant plus considérable, que la différence des températures extrêmes aura été plus grande. Ainsi trempé, l'acier peut rayer le verre; il augmente de volume, et par conséquent sa pesanteur spécifique diminue. On explique ce second phénomène en disant que les molécules extérieures se refroidissant brusquement, prennent une position fixe qui empêche les couches intérieures de perdre le volume qu'elles avaient acquis par la dilatation. On observe un phénomène contraire relativement à certains métaux. Ainsi le métal des cloches, comme nous le verrons plus tard, se contracte par la trempe. On peut faire la trempe soit dans de l'eau à différentes températures, soit dans l'huile, le suif, le mercure. La trempe au mercure ne donne guère de résultats satisfaisants : ordinairement on trempe trop dur, c'est-à-dire qu'on rend le métal trop cassant, résultat qui tient à la trop grande conductibilité du mercure; aussi faut-il le recuire.

Pour donner à l'acier la trempe voulue, on commence quelquefois par le tremper au maximum, puis, après l'avoir rechauffé à une température convenable, on le laisse refroidir lentement.

Suivant l'usage auquel on le destine, il faut le recuire différemment. On est guidé dans cette opération par les colorations que prend l'acier. Ces colorations tiennent en partie à l'oxydation de l'acier chauffé à l'air. Il se forme à la surface des pellicules minces, transparentes, qui présentent le phénomène des anneaux colorés. Pour enlever à l'acier les couleurs variées que lui donne le recuit, on le frotte avec du papier de verre. C'est ainsi que l'on enlève un peu de leur couleur aux ressorts de montre, et qu'on rend incolore une partie des lames de sabre. Pour certains objets ce recuit est indispensable : par exemple, il faut recuire les ressorts de montre, qui, s'ils étaient trop cassants, ne pourraient se tourner en spirale. Voici aux différentes températures du recuit les couleurs que prend l'acier.

A 220 degrés........	Jaune clair (rasoirs et canifs).
245..............	Jaune d'or.
255..............	Brun.
265..............	Pourpre.
285 à 290.........	Bleuâtre.
300..............	Indigo (ressorts de montre).
330..............	Vert d'eau.

On a cru pendant longtemps que la propriété qu'acquiert l'acier de durcir par la trempe tenait à des causes purement mécaniques; des expériences précises ont démontré que c'est à des causes purement chimiques qu'il faut rapporter ces modifications. Dans l'acier trempé comme dans la fonte blanche, le carbone se trouve en entier à l'état de combinaison, tandis qu'il se trouve en partie sous forme de graphite dans l'acier qui n'a pas éprouvé le phénomène de la trempe.

ANALYSE DES FONTES ET ACIERS.

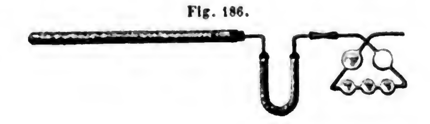
§ 710. Les fontes et les aciers renferment divers éléments dont les plus importants sont le carbone et le silicium; on y rencontre encore du soufre et du phosphore : nous allons exposer d'une manière sommaire la méthode à suivre pour doser ces divers éléments. Si l'on opère sur de la fonte grise ou sur de l'acier non trempé, substances qui se laissent facilement attaquer par la lime, on réduit la matière en limaille. Si la substance qu'on veut soumettre à l'analyse est de la fonte blanche ou de l'acier trempé, substances cassantes et sur lesquelles la lime n'a point d'action, on fait usage d'un appareil qui se compose d'un cylindre fermé à l'une de ses extrémités par un disque d'acier (*fig.* 185), et dans lequel on engage un piston également en acier; en frappant avec ce piston sur les fragments de fonte ou d'acier introduits dans le cylindre, on obtient une matière inégalement pulvérisée qu'on passe au tamis de soie.

Fig. 185.



S'agit-il de doser le carbone contenu dans la substance, on en pèse 5 grammes, qu'on mélange avec un grand excès de chromate de plomb; on met à part environ les trois quarts du mélange, auquel on ajoute du chlorate de potasse que l'on y mêle intimement. On introduit ce mélange dans un tube de verre étiré en pointe à l'une de ses extrémités (*fig.* 186), tel que ceux dont on fait usage

Fig. 186.



dans l'analyse des substances organiques, et l'on verse par-dessus le dernier quart du mélange exempt de chlorate de potasse. On adapte alors à l'extrémité libre de l'appareil un tube en U, *t*, destiné à retenir l'humidité du mélange, puis un appareil à boules de Liebig B rempli d'une dissolution de potasse caustique, dont le but est de retenir l'acide carbonique formé par la combustion du carbone de la fonte aux dépens de l'oxygène du chromate de plomb et du chlorate de potasse. L'augmentation de poids de ce dernier tube fera, par conséquent, connaître la quantité d'acide carbonique produit, et par suite le poids du carbone contenu dans la fonte.

Cette méthode fort simple permet de doser le carbone total contenu dans la fonte; mais nous avons vu que cet élément s'y trouvait sous deux formes, savoir, à l'état de carbone graphiteux, inattaquable par les acides étendus, et de carbone attaquable, susceptible de s'unir à l'hydrogène naissant et de produire des carbures d'hydrogène à odeur fétide. Si donc on veut connaitre les proportions de carbone contenu sous ces deux formes dans une fonte donnée, après avoir déterminé la quantité de carbone total par l'expérience précédente, on traitera un poids déterminé de cette substance par l'acide chlorhydrique affaibli : le carbone graphiteux, n'étant point attaqué, restera comme résidu. Mais la fonte ou l'acier contenant du silicium, le dernier se changera en silice insoluble, qui se mélangera au graphite. Afin de connaître la proportion exacte de ce dernier, on séchera le précipité, puis on le pèsera, après quoi on le calcinera dans l'oxygène; une nouvelle pesée fera connaitre le poids de la silice, et par suite, par différence, celui du carbone. Ce dernier traitement permet donc de déterminer tout à la fois la proportion de graphite et la proportion de silicium contenu dans une fonte ou dans un acier.

Le soufre et le phosphore peuvent se doser en amenant ces corps à l'état d'acides sulfurique et phosphorique, résultat auquel on parvient en traitant la matière par l'eau régale. L'acide sulfurique est précipité de la dissolution à l'état de sulfate de baryte, et l'acide phosphorique à l'état de phosphate de fer.

§ 711. Un ingénieur distingué, M. Jullien, qui depuis plus de dix ans s'occupe de la question des fers et aciers, considère les

carbures de fer, fonte ou acier, comme de simples dissolutions de carbone dans le fer, et non, ainsi que Karsten, comme des dissolutions de polycarbures dans le fer.

Suivant M. Jullien, le carbone et le fer seraient incapables de se combiner; une fois dissous dans le métal, le carbone y reste, quel que soit le refroidissement qu'on lui fasse subir; seulement, quand le fer saturé, liquide, se refroidit lentement, il dépose, à l'état de graphite, la proportion de carbone formant la différence entre ce qu'il était capable de dissoudre étant liquide et le maximum de ce qu'il peut dissoudre étant solide. D'après cela, l'acier serait une dissolution de carbone dans le fer solide, dont le maximum de saturation serait, environ, 2 pour 100; la fonte serait une dissolution de carbone dans le fer liquide, dont le maximum de saturation serait de 5,25 pour 100.

Le carbone en contact avec le fer à la température rouge-cerise devient, en quelque sorte, liquide et s'infiltre dans le métal comme l'eau dans une éponge; de là le phénomène de la cémentation. Il suffit donc de chauffer l'acier au rouge-cerise pour liquéfier son carbone. Si donc on prend une fonte et qu'on fasse réagir sur elle un corps oxygéné, celui-ci agissant à la surface en soutirera peu à peu du carbone : de là la formation de l'acier de forge.

Si l'on prend de l'acier bien saturé de carbone et qu'on le maintienne longtemps à la température du rouge blanc, cassé froid, il accuse une texture cristalline à larges facettes; il est fragile, mais docile à la lime. C'est le fer qui, dans ce cas, a cristallisé par anéantissement du pouvoir émissif à une température voisine de sa liquéfaction.

Si l'on chauffe ce même acier à facettes au rouge-cerise, et qu'on le plonge dans l'eau, cassé froid, il accuse une texture grenue, fine, très-blanche; il possède en outre une dureté qui n'a de supérieure que celle du diamant. Ici c'est le carbone qui a cristallisé par exaltation du pouvoir émissif. De là M. Jullien tire les conclusions suivantes :

L'acier doux est une dissolution de carbone mou dans le fer solide saturé à la température de la cémentation. L'acier trempé, au contraire, est une dissolution de carbone cristallisé dans le fer solide.

La fonte grise est un mélange de graphite et d'acier au maximum de saturation. La fonte blanche est une dissolution de carbone cristallisé dans le fer liquide avant que ce dernier ait eu le temps de se solidifier.

Ces conclusions de M. Jullien reposent sur les principes suivants qu'il a développés dans son opuscule sur le calorique latent; savoir que :

1°. Il existe quatre états des corps, l'*état cristallin,* l'*état mou,* l'*état liquide,* l'*état gazeux.*

2°. Les corps doués d'un pouvoir rayonnant considérable, tels que le carbone, les silicates et l'eau, pris à l'état liquide et soumis au refroidissement, se comportent tout différemment que les corps doués d'un faible pouvoir rayonnant, tels que les métaux : or, argent, cuivre, fer, etc.

Ainsi, tandis que les premiers, trempés dans un milieu qui exalte leur pouvoir émissif, cristallisent d'autant plus intégralement que la trempe est plus énergique, les seconds, placés dans les mêmes conditions, passent à l'état mou. Si maintenant on plonge les premiers dans un milieu qui tend à anéantir tout pouvoir émissif, ils passent d'autant plus complétement à l'état mou que la trempe est plus douce. L'effet inverse, au contraire, se manifestera pour les seconds lorsqu'on les placera dans des conditions identiques. Nous n'entrerons pas dans de plus longs détails à ce sujet, nous proposant d'y revenir dans d'autres circonstances.

TRENTE-SEPTIÈME LEÇON.

CHROME.—COBALT.—NICKEL.

Préparation et propriétés du chrome. — Oxydes. — Protoxyde, sesquioxyde, acide chromique et chromates. — Acide chlorochromique. — Chlorures de chrome. — Alun de chrome. — Caractères distinctifs des sels de sesquioxyde de chrome. = Cobalt. — Oxydes. — Chlorures. — Smalt, ou bleu d'azur.— Bleu Thenard. – Azotate et sulfate de cobalt. — Caractères distinctifs des sels de cobalt. = Nickel. — Oxydes. — Alliages. — Caractères distinctifs des sels de nickel.

CHROME.

§ 712. Le chrome, dont on doit la découverte à Vauquelin, s'obtient en exposant à l'action d'un très-violent feu de forge, dans un creuset brasqué, un mélange de 4 parties de sesquioxyde de chrome et de 1 partie de charbon.

Si cette haute température a été maintenue pendant un temps suffisant, on obtient une masse poreuse métallique qui n'est autre chose qu'un carbure de chrome. Pour séparer le carbone du métal, on réduit la substance en poudre très-fine, et on la soumet à une nouvelle calcination après l'avoir intimement mélangée avec du sesquioxyde de chrome et du borax.

On pourrait se procurer du chrome métallique pur, en réduisant à l'aide du potassium le sesquichlorure de chrome. Il se présente alors sous la forme d'une poudre d'un gris métallique, qui possède la propriété de s'enflammer lorsqu'on la chauffe au contact de l'air.

§ 713. Le chrome, préparé par la première méthode, est un métal de couleur grise, très-dur, rayant facilement le verre et ne se combinant avec l'oxygène que lorsqu'on le chauffe jusqu'au rouge. Il se dissout avec facilité dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendus, en dégageant de l'hydrogène.

Son poids spécifique est représenté par 6,0.

Le chrome forme avec l'oxygène six combinaisons définies qu'on peut formuler de la manière suivante :

1°. Protoxyde de chrome.. CrO correspondant à FeO.
2°. Sesquioxyde.......... Cr^2O^3 correspondant à Fe^2O^3.
3°. Oxyde salin.......... Cr^3O^4 correspondant à Fe^3O^4.
4°. Acide chromique...... CrO^3 correspondant à FeO^3.
5°. Acide perchromique... Cr^2O^7 correspondant à Mn^2O^7.
6°. Oxyde salin.......... $CrO^2 = CrO^3, Cr^2O^3$ ne correspondant à aucun composé connu du fer.

Nous n'examinerons ici d'une manière un peu détaillée que le sesquioxyde de chrome et l'acide chromique, en raison des applications dont ils sont susceptibles.

PROTOXYDE DE CHROME.

§ 714. On ne connaît pas plus cet oxyde à l'état anhydre que le protoxyde de fer; on n'a pu jusqu'à présent isoler que l'hydrate. Ce dernier s'obtient en versant de la potasse caustique dans une dissolution de protochlorure de chrome. Le précipité brun foncé qui se forme tout d'abord décompose bientôt l'eau, en absorbe l'oxygène et se transforme en un composé beaucoup plus stable. Ce nouvel oxyde, qui a pour formule

$$Cr^3O^4,$$

peut être comparé à l'oxyde de fer magnétique et se représente, comme ce dernier, par une combinaison de protoxyde et de sesquioxyde qu'on peut formuler de la manière suivante :

$$CrO, Cr^2O^3.$$

SESQUIOXYDE DE CHROME.

§ 715. Le sesquioxyde de chrome s'obtient à l'état de pureté par des méthodes très-variées. On peut le préparer :

1°. En chauffant dans un creuset de porcelaine du chromate d'oxydule de mercure. Le mercure se volatilise, une partie de l'oxygène se dégage sous forme gazeuse, et l'on obtient un résidu d'un beau vert. La réaction peut s'expliquer au moyen de l'équation

$$2(Hg^2O, CrO^3) = Cr^2O^3 + 4Hg + 5O.$$

2°. En soumettant à l'action de la chaleur rouge le bichromate de potasse. Il se dégage de l'oxygène comme précédemment, et l'on obtient un mélange de chromate neutre de potasse et de sesquioxyde de chrome.

A l'aide de lavages à l'eau chaude on sépare l'oxyde du chromate :

$$2(KO,\ 2CrO^3) = Cr^2O^3 + 3O + 2(KO,\ CrO^3).$$

3°. En chauffant à la chaleur du rouge sombre un mélange de 2 parties de bichromate de potasse et 1 partie de soufre. L'acide sulfurique qui s'est formé aux dépens de l'oxygène de l'acide chromique se combine à la potasse, et il reste un résidu vert d'oxyde de chrome. On lave à plusieurs reprises ce dernier avec de l'eau bouillante pour enlever le sulfate de potasse, et l'on calcine l'oxyde au contact de l'air pour le débarrasser du soufre qu'il renferme en excès. L'équation suivante rend compte de la réaction :

$$KO, 2CrO^3 + S = Cr^2O^3 + KOSO^3.$$

4°. En chauffant au rouge un mélange de

Bichromate de potasse.....	1	partie,
Sel ammoniac	$1\frac{1}{2}$	partie,
Carbonate de potasse......	1	partie.

Il se forme de l'eau et du carbonate d'ammoniaque qui se dégagent en vapeur, et l'on obtient pour résidu de l'oxyde de chrome et du chlorure de potassium ; on sépare ce dernier par des lavages à l'eau chaude. La réaction peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$(CrO^3)^2, KO + KO, CO^2 + 2(ClH,\ AzH^3)$$
$$= 2KCl + Cr^2O^3 + 5HO + CO^2,\ AzH^3 + Az.$$

5°. Le chlore décompose au rouge le chromate de potasse ; il se dégage de l'oxygène, et l'on obtient un résidu formé de chlorure de potassium et de sesquioxyde de chrome. On les sépare l'un de l'autre à l'aide de lavages convenables. Ainsi préparé, le sesquioxyde se présente sous la forme de lamelles cristallines de couleur verte :

$$2(CrO^3,\ KO) + 2Cl = 2KCl + Cr^2O^3 + 5O.$$

6°. On peut enfin l'obtenir sous forme de petits cristaux rhomboédriques en décomposant à la chaleur rouge, dans un tube de

porcelaine, l'acide *chlorochromique*, CrO^2, Cl. A la fin de l'opération, les parois du tube sont tapissées par une multitude de petits cristaux de couleur vert-noirâtre très-foncée; ils sont isomorphes avec l'alumine cristallisée ou corindon; ils sont très-durs et rayent le verre. Leur densité est de 5,21. La réaction peut s'exprimer de la manière suivante :

$$2\,CrO^2Cl = Cr^2O^3 + 2\,Cl + O.$$

Cet oxyde, sous ces différentes formes, est insoluble dans les acides.

Pour préparer les sels de chrome, on a recours à l'hydrate de sesquioxyde, composé que l'on obtient en traitant par l'ammoniaque une dissolution de sesquichlorure de chrome. Il se produit un précipité d'un gris bleuâtre qui se dissout facilement dans les acides et les dissolutions alcalines. L'ébullition le sépare de sa dissolution dans les alcalis à l'état anhydre. Une température de 100 degrés suffit également pour le déshydrater. A cet état il s'unit facilement aux acides; chauffé au rouge, il devient subitement incandescent, en même temps qu'il perd la propriété de se dissoudre dans les acides.

L'oxyde de chrome présente des modifications susceptibles de former des sels doués d'aspects et de propriétés différentes. C'est ainsi qu'on connaît des sels verts et des sels violets. Mais, quel que soit l'état moléculaire de l'oxyde de chrome, ce dernier possédera toujours une nature identique lorsqu'il aura été fortement calciné.

ACIDE CHROMIQUE.

§ 716. L'acide chromique s'obtient en traitant une dissolution chaude et concentrée de bichromate de potasse par un excès d'acide sulfurique au maximum de concentration; l'acide chromique formé se dépose, par le refroidissement, de la liqueur sous forme d'aiguilles prismatiques d'un rouge violacé. Pour les purifier, on les place sur de la porcelaine dégourdie qui absorbe l'acide sulfurique employé à dessein en excès, le bisulfate de potasse s'y dissolvant facilement, tandis que l'acide chromique ne s'y dissout pas. On reprend par l'eau les cristaux bien égouttés et l'on évapore la dissolution dans le vide.

L'acide chromique, soumis à l'action de la chaleur, prend une teinte noire et redevient rouge foncé par le refroidissement. C'est un acide assez énergique; il est très-déliquescent, attire l'humidité de l'air et se résout en un liquide brun foncé.

L'acide chromique est employé comme oxydant; si l'on fait tomber goutte à goutte de l'alcool sur de l'acide chromique cristallisé, ce liquide s'enflamme, en même temps l'acide chromique se trouve ramené à l'état d'oxyde de chrome.

L'acide sulfureux réduit promptement l'acide chromique; il y a formation de sulfate de sesquioxyde de chrome:

$$3SO^2 + 2CrO^3 = 3SO^3, Cr^2O^3.$$

L'acide chlorhydrique le transforme en sesquichlorure avec dégagement de chlore:

$$2CrO^3 + 6ClH = 6HO + 3Cl + Cr^2Cl^3.$$

ACIDE PERCHROMIQUE.

§ 717. Cet acide s'obtient par l'action de l'eau oxygénée sur l'acide chromique. C'est un liquide bleu très-peu stable, dont les propriétés nous sont entièrement inconnues.

On admet pour sa composition la formule

$$Cr^2O^7.$$

CHROMATE DE POTASSE.

§ 718. Le *chromate neutre de potasse* se prépare en chauffant au rouge, dans un creuset de Hesse, un mélange de 1 partie de nitre et 2 parties de fer chromé, combinaison dont la composition est représentée par la formule

$$FeO, Cr^2O^3,$$

et qui correspond, comme on voit, à l'oxyde de fer magnétique dans lequel le sesquioxyde de fer se trouve remplacé par le sesquioxyde de chrome. On lessive la masse après refroidissement, et le liquide jaune obtenu donne par l'évaporation un mélange de cristaux incolores et colorés. Ces derniers, qui sont d'un jaune citron, possèdent une faculté colorante très-puissante.

Comme le minerai dont on fait usage contient des substances

siliceuses et que d'ailleurs les appareils dans lesquels on opère sont formés d'argile, il s'ensuit qu'il se produit toujours en même temps une certaine quantité de silicate et d'aluminate de potasse, sels qui gèneraient la cristallisation du chromate. On s'en débarrasse facilement en ajoutant à la liqueur de l'acide acétique, jusqu'à ce qu'elle manifeste une réaction acide; il se dépose alors de la silice, et le chromate neutre passe à l'état de bichromate. On purifie ce dernier par une nouvelle cristallisation; on le ramène enfin à l'état de chromate neutre en ajoutant à sa dissolution, qui est d'un rouge orangé, une dissolution de carbonate de potasse jusqu'à ce qu'elle prenne une couleur jaune citronnée.

La composition du chromate neutre de potasse est exprimée par la formule

$$CrO^3, KO.$$

Le *bichromate de potasse* s'obtient en ajoutant de l'acide azotique au chromate neutre de potasse et en soumettant le mélange à l'évaporation. Il se dépose des cristaux très-volumineux d'un rouge orangé très-foncé qui ne contiennent pas d'eau de cristallisation. On l'utilise comme rongeur dans les fabriques de toiles peintes, à cause de la propriété dont il jouit de détruire les matières organiques en les oxydant.

Ces deux combinaisons de l'acide chromique avec la potasse sont employées en grande quantité pour la teinture et les toiles peintes.

Au moyen du chromate de potasse on peut facilement se procurer la plupart des chromates qui sont insolubles; il suffit pour cela d'avoir recours à la méthode des doubles décompositions.

La dissolution du chromate de potasse donne un précipité d'un beau jaune dans les sels de plomb, un précipité d'un rouge clair dans les sels mercuriels, et un précipité d'un rouge foncé dans les sels d'argent.

ACIDE CHLOROCHROMIQUE.

§ 719. Pour préparer l'acide chlorochromique, on fait fondre un mélange de 10 parties de sel marin et 17 parties de bichromate de potasse. On concasse le mélange précédent en petits fragments que l'on introduit dans une cornue de verre avec 30 parties d'acide sulfurique très-concentré. Aussitôt que l'acide arrive au contact

du mélange, il se manifeste des vapeurs rouges très-intenses que l'on recueille dans un ballon à long col soigneusement refroidi. C'est un liquide rouge très-foncé, qui paraît presque noir, et qui présente la plus grande ressemblance avec le brome. Il est très-volatil et répand à l'air des vapeurs analogues à celles de l'acide hypoazotique.

On obtient une combinaison de cet acide avec la potasse en faisant bouillir une dissolution de bichromate de potasse avec de l'acide chlorhydrique affaibli, jusqu'à ce qu'il commence à se dégager du chlore. Par le refroidissement, il se dépose des cristaux rouges anhydres, inaltérables à l'air.

La composition de l'acide chlorochromique est exprimée par la formule

$$CrO^2, Cl.$$

Elle correspond à celle de l'acide chlorosulfurique

$$SO^2, Cl.$$

COMBINAISONS DU CHROME AVEC LE CHLORE.

§ 720. Le chrome forme, avec le chlore, deux combinaisons dont la composition est exprimée par les formules

$CrCl$ correspondant à............ CrO

et

Cr^2Cl^3 correspondant à............ Cr^2O^3.

Le *protochlorure* s'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sec sur du sesquichlorure anhydre chauffé au rouge. Il se dégage de l'acide chlorhydrique. En effet, on a

$$Cr^2Cl^3 + H = ClH + 2CrCl.$$

C'est un corps incolore et cristallisé qui se dissout facilement dans l'eau. Cette dissolution étant abandonnée au contact de l'air, en absorbe rapidement l'oxygène et prend une coloration verte. Il se forme dans cette circonstance un oxychlorure dont la composition est exprimée par la formule

$$Cr^2Cl^2O,$$

et qui présente avec le sesquioxyde de chrome la même relation que l'acide chlorochromique à l'égard de l'acide chromique.

L'oxyde vert de chrome n'est pas attaqué par le chlore, même lorsqu'on fait intervenir une température élevée. Ce corps l'attaque fort bien, au contraire, si l'on a soin de le mélanger préalablement d'une manière intime avec de la poussière de charbon. Il se dégage de l'oxyde de carbone, et il se sublime des cristaux d'un violet très-riche qui constituent le sesquichlorure de chrome anhydre. La réaction s'exprime au moyen de l'équation

$$Cr^2O^3 + 3Cl + 3C = 3CO + Cr^2Cl^3.$$

Sous cette forme, le sesquichlorure de chrome est insoluble dans l'eau, tandis que le protochlorure s'y dissout en proportion considérable. Eh bien, chose remarquable et dont on ne saurait jusqu'à présent donner d'explication, quoique ces phénomènes se multiplient chaque jour, il suffit d'ajouter des traces de protochlorure de chrome à l'eau qui tient le sesquichlorure en suspension pour en opérer immédiatement la dissolution. En se transformant en cette modification soluble, le sesquichlorure de chrome change de propriétés tout en conservant la même composition.

La variété verte de sesquichlorure de chrome ne laisse précipiter à froid que les $\frac{2}{3}$ de son chlore; lorsqu'on le traite par l'azotate d'argent, il se forme en effet un oxychlorure dont la composition est représentée par la formule

$$Cr^2O^2Cl.$$

Ce corps correspond encore au sesquioxyde de chrome.

ALUNS DE CHROME.

§ 721. Le sulfate de sesquioxyde de chrome, isomorphe avec le sulfate d'alumine, peut remplacer ce sel dans l'alun ordinaire à base de potasse et donner un composé salin qui présente des formes identiques ainsi qu'une formule chimique entièrement analogue. C'est ainsi qu'on a

Alun ordinaire........	$3SO^3, Al^2O^3 + SO^3, KO + 24HO.$
Alun de chrome.......	$3SO^3, Cr^2O^3 + SO^3, KO + 24HO.$

L'alun de chrome peut s'obtenir facilement en dissolvant 300 grammes de bichromate de potasse dans environ 1 litre d'eau auquel on ajoute 500 grammes d'acide sulfurique. En faisant agir

sur cette liqueur refroidie des corps réducteurs, tels que de l'alcool, du sucre ou de l'acide sulfureux, on voit se déposer au bout de quelques jours de gros cristaux octaédriques d'un rouge violet foncé.

Ce sel se dissout dans l'eau froide et donne une liqueur d'un violet sale; cette dissolution, chauffée graduellement jusqu'à 80 degrés, devient verte lorsqu'on atteint ce terme; elle ne fournit par l'évaporation qu'une masse incristallisable et ne laisse plus déposer des cristaux d'alun. Ce produit gommeux se forme également lorsqu'on évapore une dissolution mixte de sulfate vert de chrome et de sulfate de potasse.

Il semble donc résulter de cette étude que la variété violette de l'oxyde de chrome est la seule qui soit isomorphe avec l'alumine, et par conséquent susceptible de remplacer cette base dans les combinaisons sans en changer la forme cristalline.

§ 722. Il existe entre les trois métaux que nous venons d'étudier des rapprochements bien dignes d'intérêt, que nous allons rappeler en peu de mots afin de résumer en quelque sorte leur histoire. Le poids de leur équivalent est très-rapproché, peut-être même des déterminations plus précises amèneront-elles à les confondre. Ces trois métaux exigent pour fondre la température la plus élevée qu'on puisse développer dans une bonne forge. Tous trois sont facilement attaqués par les acides étendus.

Les protoxydes de chrome, de fer et de manganèse sont des bases puissantes capables de former des sels bien définis et cristallisés, mais présentant une instabilité telle, lorsqu'on les sépare de leurs combinaisons, que les deux premiers nous sont encore inconnus à l'état de liberté sous forme d'oxydes anhydres.

Les sesquioxydes sont des bases faibles qui, par la fixation d'une quantité d'oxygène égale à celle qu'ils renferment, donnent naissance à de véritables acides susceptibles de produire des composés entièrement isomorphes.

Il existe, en un mot, un lien tellement étroit entre ces différents métaux et l'aluminium, qui établit la transition entre eux et les métaux qui vont suivre, qu'on ne saurait séparer l'étude de ces corps sous peine de la rendre moins profitable.

Les deux métaux que nous allons étudier d'une manière sommaire pour terminer cette leçon, le cobalt et le nickel, présentent

entre eux des rapprochements plus grands encore que ceux du groupe précédent, résultats que nous essayerons de faire ressortir en quelques mots.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE CHROME.

§ 723. La potasse ou la soude donnent avec les sels de protoxyde un précipité brun foncé qui se change en brun clair. Avec les sels de sesquioxyde, le précipité est vert ou violet, il se dissout dans un excès du réactif. Si l'on fait bouillir cette dissolution, tout l'oxyde se précipite à l'état vert, et la liqueur se décolore. L'ammoniaque donne un précipité d'un violet grisâtre, la liqueur surnageante se colore en rouge si l'on emploie un excès d'ammoniaque; mais tout l'oxyde se précipite si l'on porte le mélange à l'ébullition.

L'acide sulfhydrique est sans action sur les sels de sesquioxyde. Les hydrosulfates donnent un précipité noir avec les sels de protoxyde, avec les sels de sesquioxyde le précipité obtenu est de l'hydrate de sesquioxyde gris-verdâtre. Ce dernier, fondu avec du nitre et du carbonate de soude, se convertit en chromate alcalin qui se dissout dans l'eau en lui communiquant une couleur jaune.

Au chalumeau, dans la flamme extérieure, les sels de chrome donnent avec le borax une perle transparente colorée en vert émeraude.

COBALT.

§ 724. Le cobalt se prépare, dans les laboratoires, en réduisant l'oxyde de cobalt par du poussier de charbon. Le métal que l'on obtient dans ce cas contient du carbone en combinaison; pour l'avoir pur, on emploie l'oxalate de cobalt que l'on chauffe à une très-haute température dans un petit creuset de porcelaine placé lui-même dans un creuset de terre entouré d'argile. L'oxalate se décompose en acide carbonique qui se dégage, et en cobalt métallique qui se rassemble au fond du creuset sous la forme d'un culot:

$$CoO,\ C^2O^3 = Co + 2CO^2.$$

On obtient encore le cobalt pur en réduisant l'oxyde de cobalt par l'hydrogène; il est alors sous la forme d'une poudre noire pyrophorique.

§ 725. Le cobalt est un métal d'un gris d'acier clair, semblable à l'argent quand il est poli, peu malléable, fusible à une température voisine de celle du fer. Sa densité est représentée par 8,5.

L'air et l'eau sont sans action sur le cobalt à la température ordinaire; chauffé au rouge, il s'oxyde à l'air et brûle dans l'oxygène avec une flamme rouge.

Les acides le dissolvent pour former des sels.

PROTOXYDE DE COBALT.

§ 726. On le prépare en chauffant le cobalt métallique au contact de l'air, ou mieux en versant de la potasse caustique dans la dissolution d'un sel de cobalt; le précipité, lavé d'abord avec soin, est soumis ensuite à la calcination en vases clos. Cet oxyde est de couleur gris-cendré; il absorbe l'oxygène quand on le chauffe au contact de l'air, et forme un oxyde intermédiaire qui peut être représenté par la formule

$$CoO,\ Co^2O^3,$$

correspondant à l'oxyde de fer magnétique.

L'oxyde de cobalt se dissout dans les acides et forme des sels colorés en rouge. Sa composition est exprimée par la formule

$$CoO.$$

Il est employé dans les arts pour la coloration du verre et la décoration des poteries.

SESQUIOXYDE DE COBALT.

§ 727. Ce composé s'obtient à l'état d'hydrate en faisant réagir l'hypochlorite de potasse sur l'hydrate de protoxyde de cobalt récemment précipité. On peut également le préparer en faisant passer un courant de chlore à travers de l'hydrate de protoxyde de cobalt tenu en suspension dans l'eau. Il se forme du chlorure et du sesquioxyde de cobalt:

$$3CoO + Cl = Co^2O^3 + CoCl.$$

CHLORURE DE COBALT.

§ 728. On le prépare en faisant bouillir du cobalt métallique ou de l'oxyde de cobalt avec de l'acide chlorhydrique concentré. La

dissolution rouge cristallise en petits cristaux grenats ; ces cristaux, chauffés légèrement, deviennent d'un beau bleu et reprennent ensuite leur couleur primitive par le refroidissement. Lorsqu'on écrit avec une dissolution étendue de chlorure de cobalt, les caractères laissent en séchant, sur le papier, une trace rose, à peine visible ; vient-on à les chauffer avec précaution, ils apparaissent aussitôt colorés en bleu foncé. Cette propriété permet d'employer le chlorure de cobalt comme encre sympathique. Ce changement de couleur tient probablement à quelque cas d'isomérie ; ce qu'il y a de certain, c'est que si l'on introduit des cristaux rouges dans un tube scellé à la lampe et qu'on les chauffe légèrement, ils prennent une couleur d'un bleu magnifique sans qu'il se condense la moindre gouttelette d'eau dans la partie froide du tube, ce qui exclut toute hypothèse de déshydratation.

La composition du chlorure de cobalt est exprimée par la formule

$$CoCl.$$

SMALT, OU BLEU D'AZUR.

§ 729. La principale application de l'oxyde de cobalt est la fabrication du *smalt,* sorte de verre bleu qu'on obtient au moyen du minerai de cobalt, combinaison de ce métal avec de l'arsenic et du soufre, et qui contient en outre une certaine proportion de nickel. A cet effet, on commence par griller l'arséniosulfure de cobalt naturel afin d'en séparer la majeure partie de l'arsenic par volatilisation. Le résidu provenant de ce grillage est mélangé d'une manière intime avec du sable blanc et du carbonate de potasse, puis fondu. Il se dépose au fond du creuset une matière d'apparence métallique qui porte le nom de *speiss ;* c'est un composé d'arséniures de nickel et de fer. Ce produit est surnagé par une matière vitreuse de couleur bleue. On bocarde ce verre après refroidissement, puis on le broie entre deux meules, après quoi l'on met en suspension dans l'eau la poussière qui en résulte ; suivant le temps plus ou moins long que la matière reste en suspension, on obtient une poudre plus ou moins fine présentant une couleur bleue d'autant plus claire qu'elle est plus ténue.

On emploie ce bleu (comme émail) dans la peinture sur porcelaine ; il peut supporter une température très-élevée sans éprouver

d'altération. On s'en sert également dans la fabrication du papier pour donner une teinte bleuâtre à la pâte; on produit ainsi ce qu'on appelle l'*azurage du papier*.

BLEU DE COBALT, OU BLEU THENARD.

§ 730. On prépare encore à l'aide de l'oxyde de cobalt une matière colorante bleue, connue sous le nom de *bleu Thenard*, en opérant de la manière suivante : On verse une dissolution de phosphate de potasse dans la dissolution d'un sel de cobalt, on mêle ensuite intimement le précipité bleu de phosphate de cobalt avec un volume huit fois plus considérable d'alumine gélatineuse, on sèche le mélange, puis on le calcine avec soin. On obtient de la sorte une poudre d'un très-beau bleu, dont on peut rehausser la teinte en opérant la calcination au sein de l'oxygène, résultat auquel on parvient en plaçant un peu d'oxyde de mercure au fond du creuset.

Cette couleur est employée dans la peinture.

§ 731. L'*azotate de cobalt* s'obtient en dissolvant l'oxyde dans l'acide azotique. La dissolution abandonne par l'évaporation des cristaux rouges déliquescents dont la composition est représentée par la formule

$$AzO^5, CoO + 2HO.$$

§ 732. Le *sulfate de cobalt* s'obtient en dissolvant l'oxyde de cobalt dans l'acide sulfurique. A la température ordinaire, il cristallise avec 7 équivalents d'eau; sa composition est exprimée par la formule

$$SO^3, CoO + 7HO.$$

Il est isomorphe avec le sulfate de fer. Vers la température de 30 degrés, il cristallise avec 6 équivalents d'eau. Il a pour formule

$$SO^3, CoO + 6HO.$$

Sous cette forme, il est isomorphe avec le sulfate de magnésie.

En versant dans la dissolution des sels précédents une dissolution d'un carbonate alcalin, on obtient un précipité rose d'hydrocarbonate de cobalt.

CARACTÈRES DES SELS DE COBALT.

§ 733. Les sels de cobalt sont généralement colorés en rouge groseille ou fleur de pêcher.

La potasse ou la soude donnent dans leurs dissolutions un précipité bleu-lavande. L'ammoniaque ne précipite pas les dissolutions qui renferment un excès d'acide : il se forme un sel double ammoniacal indécomposable par un excès d'ammoniaque. Les carbonates alcalins donnent un précipité rose de carbonate, le cyanoferrure de potassium un précipité vert-grisâtre. L'hydrogène sulfuré n'exerce aucune action sur des liqueurs acides ; les hydrosulfates donnent un précipité noir de sulfure.

Ces sels, chauffés avec le borax au chalumeau, donnent une perle d'une couleur bleue caractéristique.

NICKEL.

§ 734. La préparation du nickel est calquée sur celle du cobalt, et ce que nous avons dit au sujet de la préparation de ce dernier métal doit s'appliquer au nickel.

Ce métal pur est blanc, inaltérable à l'air, malléable, ductile, pouvant se laminer et s'étirer en fils. La densité du métal forgé est de 8,82. Il est presque aussi magnétique que le fer ; il perd cette propriété lorsqu'on le chauffe à 350 degrés.

A une très-haute température, le nickel brûle dans l'oxygène.

Il se dissout facilement dans les acides sulfurique et chlorhydrique étendus avec dégagement de gaz hydrogène.

OXYDES DE NICKEL.

§ 735. L'oxygène forme avec le nickel deux oxydes, un protoxyde et un sesquioxyde.

Le *protoxyde de nickel* s'obtient en précipitant une dissolution de nickel par la potasse caustique. A l'état d'hydrate, il présente une coloration vert-pomme ; anhydre, il est gris-cendré.

Le *sesquioxyde de nickel* se prépare exactement de la même manière que le sesquioxyde de cobalt. Il forme une poudre noire qui se dissout dans l'acide sulfurique avec dégagement d'oxygène, et dans l'acide chlorhydrique avec dégagement de chlore ; il ap-

partient donc, comme le sesquioxyde de cobalt, à la classe des oxydes singuliers.

ALLIAGES DE NICKEL.

§ 736. Le nickel forme avec les métaux différents alliages dont le plus important est celui que l'on obtient avec le cuivre et le zinc, et qui est connu depuis longtemps sous les noms de *maillechort*, *packfong*, *argentan*. Ces alliages sont employés à la fabrication de couverts, et d'ornements pour voitures, harnais, etc.; les proportions des métaux employés varient suivant l'usage auquel on destine l'alliage. Celui que l'on emploie le plus communément est composé de 3 parties de cuivre, 1 partie de nickel et 1 partie de zinc; il est blanc, malléable et susceptible de prendre un très-beau poli. La presque totalité du nickel retiré de ses minerais est utilisée pour la fabrication de ces différents alliages.

§ 737. Le nickel et le cobalt ont un équivalent qui possède exactement le même poids, et tous deux s'accompagnent constamment dans la nature. Leur protoxyde, insoluble dans la potasse, se dissout facilement dans l'ammoniaque. Ils forment tous deux des sels colorés dont la composition se correspond de la manière la plus complète. Ceux-ci cristallisent avec la même proportion d'eau; de plus, ils ont une grande tendance à former des sels doubles.

Ces sels présentent en outre une analogie manifeste avec ceux que fournit le magnésium.

CARACTÈRES DES SELS DE NICKEL.

§ 738. Les sels de nickel sont colorés en vert-émeraude; leur saveur, d'abord sucrée, devient bientôt âcre et métallique.

La potasse ou la soude donnent un précipité vert-pomme lorsqu'on les verse dans la dissolution d'un sel de nickel.

Dans les dissolutions acides, l'ammoniaque ne produit pas de précipité; dans les dissolutions neutres, l'oxyde n'est précipité qu'en partie, il se redissout dans un excès du réactif, et la liqueur prend une coloration bleue-violacée.

Avec les carbonates alcalins, il se forme un précipité vert clair d'hydrocarbonate.

L'hydrogène sulfuré n'exerce aucune action sur des liqueurs acides; dans les liqueurs neutres, le précipité n'est que partiel.

Les hydrosulfates alcalins donnent un précipité noir de sulfure hydraté.

Le cyanoferrure de potassium donne un précipité jaune-verdâtre de cyanoferrure de nickel.

Les sels de nickel donnent avec le borax, dans la flamme intérieure, une perle opaque colorée en gris par du nickel métallique; dans la flamme extérieure, la perle présente une couleur d'un jaune foncé tirant sur le brun, qui se décolore presque entièrement par le refroidissement.

TRENTE-HUITIÈME LEÇON.

ZINC. — CADMIUM. — ÉTAIN.

Zinc. — Propriétés principales de ce métal. — Oxyde. — Chlorure. — Sulfate de zinc. — Carbonate et hydrocarbonate de zinc. — Principes de la métallurgie du zinc. — Caractères des sels de zinc. = Cadmium. — Analogie de ce métal avec le zinc. — Caractères des sels de cadmium. = Étain. — Propriétés principales de l'étain. — Oxydes. — Protoxyde. — Acides stannique et métastannique. — Combinaisons de l'étain avec le soufre. — Protosulfure. — Bisulfure, ou or mussif. — Combinaisons de l'étain avec le chlore. — Protochlorure. — Bichlorure. — Alliages d'étain. — Principes de la métallurgie de l'étain. — Caractères des sels de protoxyde et de bioxyde d'étain.

ZINC.

§ 739. La découverte du zinc remonte à une époque assez éloignée; les anciens le faisaient entrer dans la composition de plusieurs alliages.

Ce métal n'existe pas à l'état natif, on le rencontre soit combiné avec le soufre et il constitue alors le minéral connu sous le nom de *blende*, soit combiné à l'acide carbonique et il forme dans ce cas la *calamine*.

Le zinc du commerce n'est pas pur; il contient en proportion assez minime, il est vrai, mais d'une manière assez constante, du fer, du plomb, de l'arsenic, etc., dont on le débarrasse en lui faisant subir une ou plusieurs distillations. A cet effet, on opère de la manière suivante : On prend un creuset de terre, dont le fond percé d'un trou est muni d'un tube également en terre s'élevant dans l'intérieur du creuset, environ à la moitié. Ce tube traverse le fromage, la grille et le fond du fourneau, puis va se rendre au-dessus d'un vase contenant de l'eau. L'appareil ainsi disposé, le creuset contenant environ la moitié de son volume de zinc, on lute avec soin toutes les jointures et l'on élève la température

jusqu'au rouge blanc. Le métal donne alors des vapeurs qui traversent le tube où elles se condensent en un liquide qui tombe goutte à goutte dans le vase destiné à le recevoir.

Ainsi distillé, le zinc contient encore du plomb que la distillation entraîne toujours, quoique ce métal soit moins volatil que lui. Aussi le meilleur moyen pour obtenir le zinc pur, consiste-t-il à réduire l'oxyde par le carbone. On fait un mélange intime d'oxyde de zinc et de sucre que l'on soumet à la carbonisation dans un creuset. La matière charbonneuse est introduite dans un tube de porcelaine que l'on chauffe à une température convenable; si l'on a eu soin d'incliner légèrement le fourneau, le métal réduit se volatilise et vient se condenser dans la partie moins chaude du tube, et coule ensuite dans un vase plein d'eau disposé pour le recueillir. Si le tube venait à s'obstruer, il faudrait détacher le métal avec une baguette de verre, ou mieux avec une tige de fer.

§ 740. Le zinc pur possède une couleur bleuâtre. Sa cassure est cristalline. Par un refroidissement lent, il cristallise en groupes de prismes à quatre pans. Cassant à la température ordinaire, il le devient bien davantage encore lorsqu'on le chauffe au-dessus de 200 degrés; il est alors tellement friable, qu'on peut facilement le réduire en poudre par l'action du pilon. Mais, chose remarquable à laquelle on n'eût certes pu s'attendre et d'où dérivent ses nombreuses applications, il jouit d'une très-grande malléabilité lorsqu'on le maintient entre 100 et 150 degrés.

Chauffé au contact de l'air, il brûle avec beaucoup d'éclat en répandant des fumées blanches, phénomène dû à ce que l'oxyde de zinc formé, qui est fixe, se dépose dans la flamme à la manière du noir de fumée dans la flamme de gaz de l'éclairage, et porté à l'incandescence rayonne une vive lumière. La densité du zinc fondu est de 6,86; celle du zinc laminé est 7,21. Il fond entre 450 et 500 degrés, et distille à la chaleur blanche. Le poids de son équivalent est égal à 33.

Le zinc est un métal très-oxydable; sa surface se ternit promptement à l'air, mais la couche très-mince d'oxyde qui s'y dépose forme une sorte de vernis qui préserve le reste du métal de l'oxydation.

Le zinc décompose la vapeur d'eau au-dessus de 100 degrés. Il se dissout dans la plupart des acides avec dégagement d'hydrogène.

Les hydrates de potasse et de soude le dissolvent également avec dégagement d'hydrogène; il se forme du zincate de potasse ou de soude. La réaction s'opère même la température ordinaire, si l'on plonge dans la liqueur une lame de fer en même temps que le zinc.

OXYDE DE ZINC.

§ 741. On ne connait qu'un seul oxyde de zinc. Celui-ci peut s'obtenir soit à l'état anhydre, soit à l'état hydraté. L'oxyde anhydre s'obtient en brûlant le métal dans un creuset au contact de l'air; ce dernier s'enflamme en produisant une matière blanche dont une partie reste attachée au creuset tandis que l'autre, celle qui provient de l'oxydation des vapeurs du métal, se dégage dans l'atmosphère sous la forme d'une vapeur épaisse, floconneuse, à laquelle les anciens chimistes donnaient le nom de *lana philosophica* ou de *pampholix*. On détache l'oxyde adhérant au creuset pour donner libre accès à l'air, et on le purifie par lévigation pour enlever les parcelles de métal qui, enveloppées par l'oxyde, ont échappé à l'oxydation.

Cet oxyde se prépare plus facilement et dans un état de pureté plus grand en décomposant par la chaleur l'azotate ou l'hydrocarbonate de zinc.

L'oxyde hydraté s'obtient en traitant un sel de zinc en dissolution par une quantité convenable de potasse caustique; le précipité blanc d'hydrate d'oxyde de zinc que l'on obtient retient toujours une certaine quantité de potasse que les lavages ne peuvent lui enlever.

L'oxyde de zinc pur est parfaitement blanc; il devient jaune quand on le chauffe, mais il reprend sa couleur primitive par le refroidissement : il se produit donc là une modification dimorphique très-passagère. Il se dissout dans la potasse caustique; la dissolution évaporée laisse un résidu blanc salin qui attire l'humidité de l'air. La soude et l'ammoniaque caustique se comportent de même.

Depuis quelque temps on l'emploie en très-grande quantité dans la peinture à l'huile, pour remplacer la céruse; il s'incorpore moins bien aux huiles que cette dernière, mais il présente l'avantage de ne pas noircir sous l'influence des émanations sulfureuses.

CHLORURE DE ZINC.

§ 742. Le zinc se dissout rapidement dans l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène. Si, lorsque la dissolution du métal est complète, on soumet la liqueur à l'évaporation, on obtient finalement une matière fusible présentant la consistance du beurre, ce qui fit donner autrefois à ce produit le nom de *beurre de zinc*. Si l'évaporation n'est pas poussée trop loin, ce composé cristallise. L'eau et l'alcool le dissolvent en forte proportion. A chaud, il s'établit entre le chlorure de zinc et l'alcool une réaction qui donne naissance à divers produits au nombre desquels figure l'éther des pharmacies.

Le chlorure de zinc fond à 250 degrés; on peut l'échauffer jusqu'à 400 sans qu'il donne des vapeurs sensibles. Cette propriété permet de l'employer pour former des bains destinés à chauffer des corps à une température élevée et fixe.

La composition du chlorure de zinc est représentée par la formule

$$ZnCl.$$

Le brome et l'iode forment avec le zinc des composés analogues.

SULFATE DE ZINC.

§ 743. Le sulfate de zinc s'obtient en grand en grillant la blende qui est un sulfure de zinc. Une partie du sulfure se transforme en sulfate, si la température n'a pas été trop élevée. On reprend la masse par l'eau et l'on évapore le liquide jusqu'à ce qu'il cristallise. Ces cristaux sont fondus ensuite dans leur eau de cristallisation, puis la matière liquide est coulée dans des moules de la forme de briques carrées et livrée dans cet état au commerce. Il est connu sous le nom de *vitriol blanc*.

Dans les laboratoires on prépare le sulfate de zinc en traitant le zinc métallique par l'acide sulfurique étendu d'eau; le sulfate obtenu n'est ordinairement pas pur, il contient presque toujours du fer que renfermait le métal. Pour l'en débarrasser et obtenir du sulfate pur, on sature la solution du sulfate avant de l'évaporer par du chlore, puis on la fait digérer à une douce chaleur avec du carbonate de zinc jusqu'à disparition complète de l'odeur de cette

substance; le liquide filtré, puis évaporé, laisse déposer des cristaux de sulfate de zinc pur.

Le sulfate de zinc cristallise en prismes incolores. Le sel cristallisé à froid contient 7 équivalents d'eau dont 6 se dégagent quand on le chauffe au-dessus de 100 degrés.

Sa composition est exprimée par la formule

$$SO^3, ZnO + 7HO.$$

Le sulfate de zinc forme avec le sulfate de potasse un composé représenté par la formule

$$SO^3 ZnO + SO^3, KO + 6HO,$$

1 équivalent du sulfate alcalin remplaçant 1 équivalent d'eau dans le sel primitif.

CARBONATE ET HYDROCARBONATE DE ZINC.

§ 744. Le carbonate de zinc constitue le minéral connu sous le nom de *calamine;* c'est le minerai de zinc le plus important. Lorsqu'on verse une dissolution d'un carbonate alcalin dans une dissolution de sulfate de zinc, on obtient un précipité gélatineux qui n'est point du carbonate anhydre, mais bien de l'hydrocarbonate, qui a pour formule

$$(2ZnO, CO^2 + 3ZnO, HO).$$

EXTRACTION DU ZINC.

§ 745. La plus grande partie du zinc consommé dans les arts s'extrait de la calamine; on en retire une bien moindre quantité de la blende.

La calamine est un carbonate de zinc accompagné d'ordinaire de silicate de zinc et d'oxyde de fer; elle renferme en outre une proportion plus ou moins considérable de gangue. On en distingue deux variétés, l'une blanche et l'autre rouge; la seconde est plus ferrugineuse que la première, mais son traitement est plus facile. La blende est un sulfure de zinc qui renferme du sulfure de fer et des gangues en proportions variables.

Quel que soit celui des deux minerais sur lequel on opère, il faut commencer par lui faire subir un grillage, c'est-à-dire une

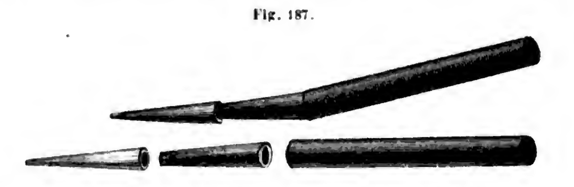
calcination à l'air. Dans le cas de la blende, ce grillage a pour but de brûler les deux éléments du sulfure et de le ramener à l'état d'oxyde; dans le cas de la calamine, on élimine l'acide carbonique, on transforme ainsi le carbonate en oxyde, et par suite de ce dégagement gazeux on rend la matière plus friable, et par suite plus facile à pulvériser.

Une fois qu'on s'est procuré de l'oxyde de zinc par ce premier traitement, il suffit, pour en opérer la réduction, de le mêler intimement avec du charbon et de soumettre ce mélange à l'action d'une température élevée; il se dégage ainsi de l'oxyde de carbone et des vapeurs de zinc qu'on peut condenser dans des appareils convenablement disposés.

Le principe de l'extraction du zinc est, comme on voit, des plus simples; quant aux procédés d'extraction employés dans les usines, ils se ramènent à deux principaux qu'on désigne sous les noms de procédés *per ascensum* et *per descensum*; nous allons les indiquer d'une manière sommaire.

§ 746. En Belgique, où l'on suit la première méthode, on introduit le mélange dans des cylindres de terre fermés à un bout, de 1 mètre environ de longueur et 0^{m},15 de diamètre intérieur. On engage dans chacun de ces tubes (*fig.* 187) un tuyau conique

Fig. 187.

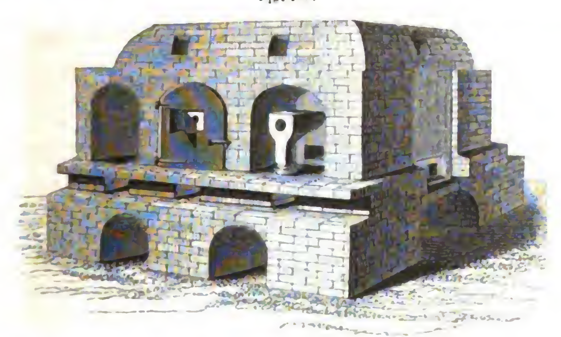


en fonte de 0^{m},40 de longueur qui fait fonction de récipient et dans lequel vient s'emboîter un autre tuyau conique en tôle de plus petite dimension, dont l'extrémité ne présente qu'une ouverture de 0^{m},02. Le cylindre étant fortement chauffé, les matières réagissent l'une sur l'autre, l'oxyde de carbone se dégage dans l'atmosphère, et les vapeurs de zinc viennent se condenser dans les tuyaux coniques qui sortent du fourneau. On dispose quatre douzaines de ces appareils sur huit rangées dans le sens de la hauteur du four; on accole souvent l'un à l'autre quatre de ces fours. A

l'aide de cette disposition, chaque opération fournit une assez forte proportion de métal.

En Silésie, le cylindre de terre se trouve remplacé par un moufle en semblable matière (*fig.* 188) de $1^m,40$ environ de long,


Fig. 188.



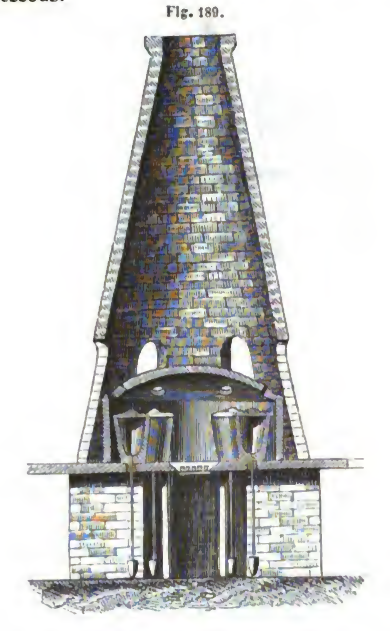
$0^m,55$ de haut et de $0^m,22$ de large. La face antérieure de ces moufles est percée de deux ouvertures. L'ouverture inférieure, qui sert à retirer le résidu de la distillation, demeure fermée pendant l'opération; on se sert, à cet effet, d'un tampon d'argile qu'on lute exactement. Dans l'ouverture supérieure on engage un tube en terre coudé à angle droit et muni d'une ouverture par laquelle on peut introduire le mélange de charbon et de minerai. Cette ouverture est fermée, pendant la durée de la distillation, par un bouchon d'argile; c'est par ce tuyau coudé que se dégagent les vapeurs de zinc qu'on recueille dans des condenseurs.

Dans les appareils que nous venons d'indiquer, les vapeurs de zinc sont forcées, en abandonnant la masse d'où elles se dégagent, de se volatiliser; de là le nom de procédés *per ascensum,* par lesquels on les désigne.

En Angleterre, on suit une méthode toute différente. On introduit le mélange dans un creuset de terre dont le fond est percé d'un trou dans lequel vient s'engager un tuyau de fer (*fig.* 189), qui traverse un trou ménagé dans la sole du four et va déboucher à l'extérieur. On bouche l'ouverture supérieure du tube avant le chargement au moyen d'un tampon de bois qui devient assez poreux

en se carbonisant pour laisser passer la vapeur de zinc tout en retenant le minerai. Chacun de ces creusets est muni d'un couvercle qu'on lute avec de l'argile de manière à former une fermeture très-exacte. Le zinc se condense dans le tube de fer et vient se rendre sous forme de gouttelettes dans un récipient plein d'eau disposé au-dessous.

Fig. 189.



CARACTÈRES DES SELS DE ZINC.

§ 747. Les sels de zinc sont incolores quand les acides qui entrent dans leur composition ne sont pas colorés. Leurs dissolutions donnent avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des précipités blancs solubles dans un excès du réactif.

Les carbonates alcalins donnent des précipités blancs d'hydrocarbonate. Le prussiate de potasse donne également un précipité blanc de cyanoferrure de zinc.

L'hydrogène sulfuré est sans action sur les sels acides. Les hy-

drosulfates donnent un précipité blanc caractéristique, insoluble dans un excès de réactif, mais que les acides azotique et chlorhydrique, même très-dilués, redissolvent avec la plus grande facilité.

Dans la flamme intérieure du chalumeau les sels de zinc donnent avec le carbonate de soude un enduit jaune tant qu'il est chaud, mais qui devient blanc après le refroidissement. Humectés d'azotate de cobalt, ils donnent, lorsqu'on les chauffe au rouge, une matière verte.

CADMIUM.

§ 748. A côté du zinc vient se placer un métal qui l'accompagne presque constamment dans ses minerais, auquel on a donné le nom de *cadmium*. De même qu'on rencontre rarement du minerai de cobalt exempt de nickel et de minerais de fer exempts de manganèse, de même on trouve rarement des minerais de zinc dépourvus de cadmium. Néanmoins, ce métal ne s'y rencontre d'ordinaire qu'en proportions très-faibles. Comme de ces deux métaux le cadmium est le plus volatil, il s'ensuit que dans le traitement métallurgique du zinc ce métal se dégage le premier et vient brûler à l'air avec les premières portions de zinc distillé. Il se condense ainsi dans les récipients une poussière brunâtre qu'on désigne sous le nom de *cadmie*, renfermant environ 5 pour 100 d'oxyde de cadmium. En redistillant cette poussière avec du charbon et ménageant la température, on obtient du cadmium qui ne renferme que très-peu de zinc ; on l'en débarrasse par de nouvelles distillations.

Par ses propriétés physiques, le cadmium vient se placer entre le zinc et l'étain. Plus blanc que le premier, il l'est moins que le second. Il jouit d'une assez grande ductilité et d'une grande malléabilité; on peut l'étirer en fils très-fins et en faire des feuilles très-minces. Sa densité est de 8,7. Il fond au-dessous du rouge. Sa vapeur s'enflamme et brûle avec un vif éclat. La vivacité de la flamme s'explique par les mêmes raisons que nous avons données pour le zinc, § 740.

Il forme un oxyde brunâtre et un sulfure d'un beau jaune, ce qui le rapproche de l'étain; mais l'oxyde est soluble dans l'ammoniaque, et le sulfure est complétement insoluble dans les dissolutions de sulfures alcalins, ce qui le fait incliner vers le zinc.

§ 749. Les sels de cadmium sont incolores; la plupart cristallisent avec facilité. La potasse et la soude font naître dans leurs dissolutions des précipités qu'un excès de réactif ne redissout pas. L'ammoniaque fait naître le même précipité, mais un excès de réactif le redissout.

Les carbonates de potasse et de soude donnent un précipité de carbonate insoluble dans un excès de réactif et même dans un excès de carbonate d'ammoniaque. L'acide sulfhydrique et les sulfhydrates donnent un précipité jaune de sulfure insoluble dans un excès de réactif.

Ce métal sert, en quelque sorte, d'intermédiaire entre ceux qui vont suivre et qui sont tous précipités par l'acide sulfhydrique, et ceux qui le précèdent qui ne le sont pas.

ÉTAIN.

§ 750. L'étain est un des métaux les plus anciennement connus; on le rencontre dans la nature à l'état d'acide stannique associé d'ordinaire à l'arsenic, au cuivre, au zinc, etc.

L'étain du commerce, à l'exception de celui de Malacca, contient toujours de petites quantités de métaux étrangers; pour l'obtenir pur, on le traite par l'acide azotique; l'étain passe à l'état d'acide stannique insoluble, tandis que les métaux étrangers se changent en azotates solubles. On lave l'acide stannique d'abord avec de l'acide chlorhydrique qui enlève les dernières traces des métaux étrangers, puis avec de l'eau pure pour le débarrasser de l'acide en excès; après quoi on le calcine avec du flux noir dans un creuset brasqué.

§ 751. L'étain pur est blanc argentin, il est très-malléable; on peut le réduire en feuilles très-minces par le battage. Il est doué d'une certaine odeur caractéristique qui rappelle celle du poisson gâté, surtout s'il a été chauffé et frotté entre les doigts.

Il fait entendre, lorsqu'on le ploie, un cri particulier qui lui a fait donner le nom de *cri de l'étain*. Ce phénomène tient à ce que les cristaux qui composent la masse exercent l'un sur l'autre un certain frottement qui détermine la production de ce bruit. Lorsque l'on courbe plusieurs fois une tige d'étain à la même place, il finit par s'échauffer d'une manière très-sensible à la main.

L'étain fond à 228 degrés; chauffé à la chaleur blanche, il ré-

pand de légères vapeurs; il cristallise par un refroidissement lent; on peut démontrer sa forme cristalline en attaquant par un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique étendu d'eau la surface lisse de l'étain fondu; les cristaux présentent l'aspect de l'eau congelée sur les vitres. On utilise cette propriété dans la fabrication du moiré métallique. On peut se procurer des cristaux très-discernables en faisant refroidir lentement l'étain fondu et en décantant la partie non solidifiée; ce sont des prismes à base carrée. On peut, en changeant les conditions de la cristallisation, l'obtenir encore à l'état de cubes, forme incompatible avec la précédente.

Par voie galvanique, on l'obtient sous la forme de longs prismes brillants. Il suffit, pour cela, d'introduire dans un verre à pied une dissolution saturée de protochlorure d'étain sur laquelle on verse avec précaution de l'eau pure pour éviter leur mélange, et plongeant une lame d'étain dans la liqueur.

L'air est sans action sur l'étain à la température ordinaire; à la chaleur blanche, ce métal y brûle avec une flamme blanche en produisant de l'acide stannique.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendus attaquent l'étain en dégageant de l'hydrogène. L'acide sulfurique concentré et chaud l'attaque vivement avec dégagement d'acide sulfureux, il se forme du sulfate d'étain. L'acide azotique concentré forme de l'acide stannique, il se dégage du bioxyde d'azote qui se transforme à l'air en vapeurs rutilantes; l'acide étendu se comporte d'une tout autre façon, on n'observe alors aucun dégagement gazeux; il se forme, dans cette circonstance, de l'azotate d'ammoniaque qui reste en dissolution dans la liqueur. La réaction peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$2(AzO^5, 4HO) + 3Sn = 3SnO^2 + 2(AzO^5, AzH^4O).$$

Lorsqu'on le fait bouillir dans une dissolution de potasse caustique, il s'y dissout en produisant du stannate de potasse.

L'étain forme avec l'oxygène deux combinaisons bien définies :

1°. Un protoxyde................ SnO;
2°. Un bioxyde ou acide stannique. SnO^2.

PROTOXYDE D'ÉTAIN.

§ 752. Les recherches de M. Fremy démontrent que l'oxyde d'étain peut exister sous trois états différents, savoir : à l'état noir, à l'état brun et à l'état rouge.

L'*oxyde d'étain noir* s'obtient en faisant bouillir du protoxyde d'étain avec une dissolution étendue de potasse. Lorsque la dissolution est arrivée à un état de concentration convenable, il se précipite de petits cristaux noirs de protoxyde d'étain anhydre, qui sont d'autant plus volumineux que la déshydratation s'est opérée plus lentement ; le passage de l'état amorphe à l'état cristallin n'a changé en rien la composition de l'oxyde qui est toujours la même.

Si l'on chauffe cet oxyde à 250 degrés, il décrépite et augmente de volume sans pour cela changer de poids, en se transformant en lamelles de couleur brun-olivâtre.

Oxyde d'étain brun. — Lorsque l'on fait bouillir de l'oxyde d'étain hydraté avec de l'ammoniaque, les flocons blancs se transforment en cristaux lamelleux de couleur olive, identiques à ceux qui proviennent de la décrépitation des cristaux noirs.

Oxyde d'étain rouge. — On obtient une nouvelle modification du protoxyde d'étain en précipitant le protochlorure d'étain par l'ammoniaque en excès, et faisant bouillir pendant quelques secondes le précipité obtenu, en ayant soin de conserver un excès d'ammoniaque. En évaporant une petite quantité de ce précipité et le desséchant lentement en présence du sel ammoniac formé, il prend une belle coloration rouge qui ressemble au minium. Il est bon, pour obtenir cette modification, de n'opérer que sur de petites quantités à la fois.

BIOXYDE D'ÉTAIN.

§ 753. Le bioxyde d'étain constitue deux modifications polymériques dont nous trouverons de nombreux exemples lorsque nous nous occuperons de l'étude des matières organiques, elles se distinguent nettement l'une de l'autre par leurs propriétés chimiques. La première, à laquelle on donne le nom d'*acide métastannique*, s'obtient par la réaction de l'acide azotique sur l'étain ; la seconde, qu'on désigne sous le nom d'*acide stannique*, s'obtient en décomposant le bichlorure d'étain par un carbonate alcalin.

ACIDE MÉTASTANNIQUE.

§ 754. Quand on verse de l'acide azotique sur de l'étain en grenailles, une action très-vive se manifeste, d'abondantes vapeurs rutilantes se dégagent, et l'on obtient une poudre blanche pesante, complétement insoluble dans un excès d'acide; ce précipité lavé constitue l'acide métastannique.

A cet état, l'acide métastannique est hydraté. Sa composition se représente par la formule

$$Sn^5O^{10}, 10HO.$$

Exposé pendant quelque temps à 100 degrés, il perd la moitié de son eau.

Dissous dans la potasse ou la soude, il forme un sel qui, traité par un acide, laisse précipiter de l'acide métastannique gélatineux présentant des caractères différents de ceux de l'acide avant sa dissolution. Cet acide, en effet, diffère de celui qu'on obtient par l'action directe de l'acide azotique sur l'étain, en ce qu'il est devenu soluble en toutes proportions dans l'ammoniaque. Cette modification est due à la fixation d'une certaine quantité d'eau, car l'acide métastannique soluble dans l'ammoniaque devient insoluble dans ce liquide si on le dessèche même à la température ordinaire. Il en est de même si on le fait bouillir pendant quelque temps dans l'eau. Les sels formés par ces deux modifications de l'acide métastannique ont la même composition.

L'acide métastannique, chauffé avec de l'acide sulfurique concentré, s'y dissout en donnant une combinaison soluble dans l'eau et l'alcool; la dissolution dans l'eau laisse déposer de l'acide métastannique quand on la fait bouillir.

MÉTASTANNATES.

§ 755. Les métastannates de potasse, de soude et d'ammoniaque, s'obtiennent en traitant directement l'acide par la base. Ces sels sont solubles dans l'eau et affectent l'état gélatineux, ils sont précipités par l'alcool de leur dissolution aqueuse; lorsqu'on les chauffe, ils se décomposent, et si l'on reprend par l'eau le produit de la décomposition, celle-ci retient la matière alcaline, tandis que l'acide métastannique se sépare à l'état insoluble.

Lorsqu'on met de l'acide métastannique en contact avec du protochlorure d'étain, on obtient un précipité jaune qui, desséché à 140 degrés dans un courant d'acide carbonique, devient d'un brun noirâtre. Ce composé peut être considéré comme un métastannate de protoxyde d'étain.

La composition générale des métastannates est exprimée par la formule

$$Sn^5O^{10}, MO + 4HO.$$

ACIDE STANNIQUE.

§ 756. M. Fremy prépare l'acide stannique en traitant le bichlorure d'étain par le carbonate de chaux, le précipité qui se forme est lavé promptement sur un filtre, puis séché.

L'acide stannique est soluble dans l'acide chlorhydrique et régénère le bichlorure d'étain, ce que ne produit pas l'acide métastannique; il est également soluble dans l'acide sulfurique, et la dissolution portée à l'ébullition se décompose en produisant un précipité blanc d'acide stannique.

L'acide stannique existe également à l'état hydraté. Desséché dans le vide ou à la température de 140 degrés, il se transforme en acide métastannique incapable de se dissoudre dans l'acide chlorhydrique et présentant beaucoup de ressemblance avec l'acide métastannique desséché dans les mêmes circonstances. Dissous dans un alcali et précipité ensuite par un acide, il devient soluble dans l'ammoniaque, tandis qu'avant sa dissolution dans les alcalis il était insoluble dans ce réactif. Il perd cette propriété si on le fait bouillir.

STANNATES.

§ 757. L'acide stannique forme avec la potasse et la soude des sels qui cristallisent très-facilement. Le stannate de potasse se prépare en calcinant le métastannate de potasse avec un excès d'alcali. La masse, reprise par l'eau, laisse déposer de beaux cristaux de stannate de potasse. On peut encore le préparer en dissolvant dans la potasse l'acide stannique résultant de la décomposition du bichlorure d'étain par le carbonate de chaux, mais dans ce dernier cas il faut employer un excès de potasse.

Desséché dans le vide à la température ordinaire, l'acide stan-

nique présente la composition

$$SnO^2, HO.$$

La formule générale des stannates est

$$SnO^2, MO.$$

Si l'on compare entre eux les acides stannique et métastannique, on reconnaît que, bien que ces corps renferment l'oxygène et l'étain unis dans le même rapport, ils présentent néanmoins des propriétés distinctes l'un de l'autre, et entre autres des capacités de saturation très-différentes. C'est ainsi que le premier sature quatre fois plus de base que le second. L'acide métastannique peut donc être considéré comme de l'acide stannique, dont cinq molécules se seraient condensées en une seule en fixant une quantité quintuple d'eau.

Ces exemples de polymérie sont très-fréquents en chimie organique, et nous aurons fort souvent l'occasion d'en constater de semblables. Pour en rappeler un seul qui vous est déjà familier, n'avons-nous pas vu, § 351, l'acide cyanique et l'acide cyanurique nous offrir une composition identique avec des capacités de saturation et des propriétés essentiellement différentes? N'avons-nous pas vu pareillement qu'on pouvait les transformer l'un dans l'autre avec la plus grande facilité? Il en est de même en ce qui concerne les deux variétés du bioxyde d'étain; en effet, chauffe-t-on fortement un stannate neutre, on le transforme en métastannate avec séparation d'alcali; chauffe-t-on, au contraire, un métastannate alcalin avec un excès de potasse, on le transforme à son tour en stannate.

COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'ÉTAIN.

§ 758. L'étain forme avec le soufre deux combinaisons, savoir :

Le protosulfure...... SnS, correspondant à SnO,
Le bisulfure......... SnS^2, correspondant à SnO^2.

Le *protosulfure* peut s'obtenir soit en chauffant au rouge dans un creuset de terre un mélange de grenaille d'étain et de soufre, soit en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique à travers une dissolution de protoxyde d'étain. Dans le premier cas on obtient

une masse d'un gris foncé à texture lamelleuse et à éclat métallique, dans le second on obtient un précipité chocolat foncé, complétement dépourvu d'éclat. Un excès d'acide chlorhydrique concentré dissout le protosulfure d'étain très-divisé, une dissolution acide très-étendue n'exerce aucune action : aussi peut-on précipiter entièrement l'étain d'une de ses dissolutions lorsqu'elle est légèrement acide.

Le *bisulfure d'étain* peut s'obtenir soit en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique à travers une dissolution de bichlorure d'étain, soit en dirigeant du gaz sulfhydrique et des vapeurs de bichlorure d'étain à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre : dans le premier cas, il se produit un précipité floconneux, amorphe, d'un jaune clair; dans le second, on obtient des lamelles cristallines très-brillantes, d'un beau jaune d'or. On peut encore préparer cette substance au moyen d'une méthode fort ancienne imaginée par les alchimistes, qui consiste à chauffer dans une fiole à médecine à fond plat un mélange de

Fleur de soufre.............	7 parties.
Sel ammoniac..............	6 parties.

avec un amalgame formé de

Étain.....................	12 parties.
Mercure..................	6 parties.

Cet amalgame, auquel on ne donne naissance qu'en vue de rendre l'étain cassant, est finement pulvérisé, puis mêlé d'une manière intime avec la fleur de soufre et le sel ammoniac. Ce mélange est chauffé sur un bain de sable (progressivement jusqu'au rouge); du soufre, du sel ammoniac, du sulfure de mercure et du protochlorure d'étain se subliment sur le dôme et dans le col de la fiole; le bisulfure forme au fond du vase une couche plus ou moins épaisse composée de lamelles minces et flexibles d'un beau jaune d'or. On donne à ce produit le nom d'*or mussif*, d'*or de Judée*. On l'emploie dans la peinture d'ornement pour imiter les reflets du bronze, et dans les cabinets de physique pour frotter les coussins des machines électriques. Il s'unit aux sulfures alcalins, avec lesquels il forme de véritables composés salins, qu'on désigne sous le nom de *sulfostannates*.

COMBINAISONS DE L'ÉTAIN AVEC LE CHLORE.

§ 759. Le chlore forme avec l'étain deux combinaisons qui correspondent au protoxyde et au bioxyde.

De même que le bioxyde se comporte avec les oxydes des métaux des premières sections comme un véritable acide, de même le bichlorure agit comme un acide à l'égard des chlorures alcalins.

Ces composés sont représentés par les formules

Protochlorure.... $SnCl$,
Bichlorure....... $SnCl^2$.

PROTOCHLORURE D'ÉTAIN.

§ 760. Le protochlorure d'étain s'obtient en dissolvant l'étain dans l'acide chlorhydrique concentré; la dissolution saturée est évaporée jusqu'à cristallisation. Les cristaux qui se séparent sont hydratés; ils ont pour formule

$$SnCl + 2HO.$$

Soumis à la distillation sèche, il se décompose en eau et en acide chlorhydrique: il reste dans la cornue un composé de protochlorure d'étain et d'oxyde; si la température est élevée jusqu'au rouge, le composé se défait à son tour, il distille du protochlorure d'étain et il reste dans la cornue un résidu de protoxyde.

Traité par une petite quantité d'eau, il s'y dissout; si l'on augmente la quantité de ce liquide, il se produit un précipité blanc d'oxychlorure insoluble

$$SnCl + SnO.$$

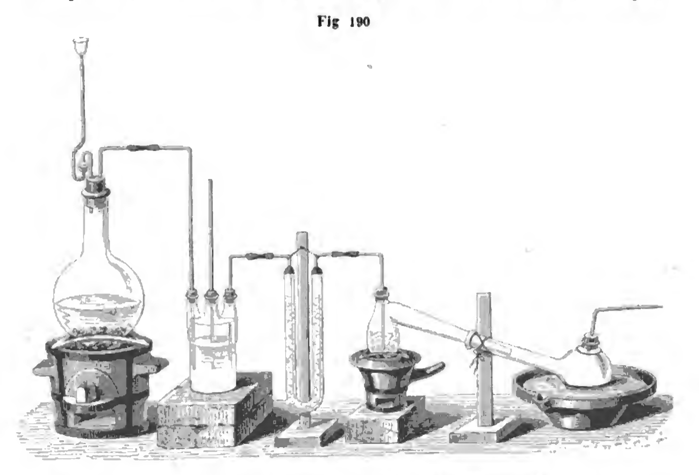
Le protochlorure d'étain possède à un très-haut degré la propriété de réduire les peroxydes à un moindre degré d'oxydation, et quelquefois même à l'état métallique lorsqu'ils sont en combinaison avec les acides : les sels de mercure et d'argent sont dans ce dernier cas; les sels de sesquioxyde de fer et de manganèse sont ramenés à leur minimum d'oxydation : cette propriété le fait employer comme rongeur dans les fabriques de toiles peintes. Supposons, par exemple, qu'on ait teint une étoffe soit en rouille au moyen du peroxyde de fer, soit en solitaire au moyen du sesquioxyde de manganèse : si l'on promène à sa surface un rouleau

recouvert de dessins imprégnés de protochlorure d'étain, ce sel ramènera le fer ou le manganèse au minimum à l'état de composés solubles que des lavages à l'eau pourront facilement entraîner.

BICHLORURE D'ÉTAIN.

§ 761. Ce composé peut s'obtenir par l'action directe du chlore sur l'étain. A cet effet, on introduit de l'étain en grenailles dans une cornue de verre tubulée dont le col vient se rendre dans un récipient qu'on entoure de glace (*fig.* 190), et l'on fait arriver par

Fig 190



la tubulure un courant de chlore sec. L'étain prend feu, s'unit au chlore et se transforme en un liquide jaunâtre qu'une douce chaleur permet de distiller. On le débarrasse du chlore en excès qui le colore, en l'agitant avec de la limaille d'étain et le distillant de nouveau.

On peut se le procurer plus commodément en chauffant, dans une cornue munie d'un ballon tubulé, 5 parties de bichlorure de mercure avec 1 partie d'étain en limaille. On obtient un liquide incolore qui répand à l'air d'épaisses fumées blanches; c'est cette propriété qui lui a fait donner le nom de *liqueur fumante de Libavius*, du nom de l'auteur qui en fit la découverte.

Le biclorure d'étain est un liquide incolore, très-mobile, bouil-

lant à 120 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 9,0. Projeté goutte à goutte dans l'eau, il fait entendre un bruit semblable à celui d'un fer rouge qu'on y plonge. Il forme avec ce liquide un composé cristallin qui a pour formule

$$SnCl^2 + 5HO.$$

Par l'action de la chaleur, il se décompose en acide chlorhydrique et en acide métastannique.

Le bichlorure d'étain hydraté s'obtient encore, soit en traitant l'étain par l'eau régale, soit en faisant passer un courant de chlore à travers une dissolution de protochlorure d'étain. Il forme avec un grand nombre de chlorures des combinaisons définies et cristallisables.

ALLIAGES.

§ 762. L'étain se combine avec un grand nombre de métaux pour former des alliages; nous n'indiquerons que ceux qui présentent le plus d'intérêt.

L'étain s'amalgame avec le mercure dans la proportion de 3 parties de mercure pour 1 partie d'étain; cet amalgame est employé pour l'étamage des glaces.

L'étain forme avec le cuivre des alliages très-nombreux; celui qui résulte du mélange de 100 parties de cuivre et de 10 parties d'étain sert à la confection des canons. Si l'on augmente la proportion d'étain jusqu'à 20 pour 100, on obtient un alliage plus cassant, mais très-sonore, employé à la fabrication des cloches.

On prépare un autre alliage de cuivre et d'étain qui présente une couleur blanche, et peut acquérir un éclat très-vif par le polissage; il sert à la confection des miroirs de télescope. On y fait entrer une certaine quantité d'arsenic.

Nous reviendrons avec détails sur ces différents alliages lorsque nous nous occuperons de l'étude du cuivre.

Enfin l'étain forme avec le fer une sorte d'alliage présentant une grande importance, c'est le *fer-blanc*.

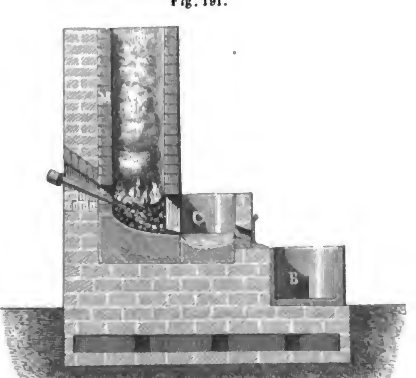
EXTRACTION DE L'ÉTAIN.

§ 763. Le seul minerai d'étain qu'on exploite est le bioxyde. Il est ordinairement accompagné de quelques minéraux métallifères très-denses, et notamment de sulfures et d'oxydes de fer. On com-

mence par le griller. L'oxyde d'étain n'éprouve aucune altération dans cette opération, tandis que les sulfures et les arséniosulfures s'oxydent et se désagrégent. Après ce grillage la matière est bocardée, puis lavée; les matières oxydées se réduisent en poudre fine que les lavages enlèvent, tandis que l'oxyde d'étain reste dans son état primitif. Le minerai se trouve enrichi de la sorte.

Après ce traitement, on fait un mélange de charbon et de minerai qu'on charge couche par couche dans un fourneau à manche M (*fig.* 191), alimenté par une machine soufflante dont la buse tra-

Fig. 191.



verse la tuyère. L'oxyde de carbone produit par la combustion du charbon réduit l'oxyde d'étain qui se rend dans un premier creuset C avec les scories provenant de la fusion des gangues. Lorsque le creuset est plein de métal fondu, on débouche le trou de coulée pour le faire rendre dans un bassin B où on l'agite avec des ringards de bois vert. La matière organique en se décomposant laisse dégager des gaz qui agitent la masse et font monter à la surface des crasses qu'on enlève au fur et à mesure. Quand la température du métal s'approche du point de solidification, on l'enlève avec des poches en fer, puis on le coule dans des moules.

L'étain provenant de ce traitement est soumis à l'opération du raffinage, qui consiste à réchauffer lentement le métal sur la sole d'un four à réverbère. L'étain pur fond le premier et s'écoule en

dehors du fourneau, tandis qu'une portion de l'étain combiné aux matières étrangères reste sur la sole à l'état solide. Si cette première liquation ne suffit pas, on répète une ou deux fois cette operation.

CARACTÈRES DES SELS DE PROTOXYDE ET DE PEROXYDE D'ÉTAIN.

§ 764. La dissolution des sels de protoxyde et de peroxyde d'étain présente toujours une réaction acide. Traités par une grande quantité d'eau, ils donnent un précipité blanc qui est un sel basique avec les sels de protoxyde, et de l'acide stannique hydraté avec le perchlorure.

La potasse et la soude produisent un précipité blanc dans l'un et l'autre sel; le précipité, dans les deux cas, est soluble dans un excès de réactif; si l'on fait bouillir la liqueur, il se précipite une poudre noire dans les sels de protoxyde, et dans les sels de peroxyde il ne se forme aucun précipité.

L'ammoniaque donne un précipité blanc, mais le précipité n'est soluble dans un excès de réactif que dans le cas des sels de peroxyde.

Les carbonates alcalins agissent comme les alcalis caustiques.

Avec les sels de protoxyde, le cyanure jaune de potassium donne immédiatement un précipité blanc; avec les sels de peroxyde, le précipité se forme avec lenteur.

L'hydrogène sulfuré produit un précipité brun dans les sels de protoxyde; il est jaune sale dans les sels de peroxyde et ne se forme que lentement.

Les sulfhydrates alcalins donnent un précipité brun chocolat avec les sels de protoxyde et jaune avec les sels de peroxyde; ces deux précipités sont solubles dans un excès du réactif.

Les sels de mercure sont réduits à l'état métallique par les sels de protoxyde d'étain; les sels de peroxyde sont sans action.

Le chlorure d'or forme dans les sels de protoxyde d'étain un précipité brun d'or métallique; il ne se forme rien dans les sels de peroxyde. Ce dernier réactif permet de distinguer d'une manière bien nette les sels de protoxyde des sels de peroxyde. Au chalumeau, avec du carbonate de soude et du cyanure de potassium ils donnent sur le charbon un globule d'étain facile à reconnaître.

TRENTE-NEUVIÈME LEÇON.

ANTIMOINE. — BISMUTH.

Propriétés de l'antimoine. — Action de l'air, de l'eau, des acides, des bases. — Combinaisons de l'antimoine avec l'oxygène. — Oxyde d'antimoine. — Acides antimonieux et antimonique. — Hydrogène antimonié. — Sulfures d'antimoine. — Chlorures d'antimoine. — Sels d'antimoine. — Sulfates. — Azotate. — Oxalate. — Tartrate. — Émétique. — Considérations sur la constitution des sels d'antimoine. — Alliage d'antimoine. — Extraction de l'antimoine. — Caractères des sels d'antimoine. = Propriétés du bismuth. — Oxydes de bismuth. — Sulfures. Chlorures. — Sels de bismuth. — Caractères des sels de bismuth.

ANTIMOINE.

§ 765. L'antimoine ne se rencontre que très-rarement dans la nature à l'état métallique; on le trouve presque toujours combiné à d'autres substances, et notamment au soufre avec lequel il forme un composé cristallisé qu'on désigne sous le nom de *sulfure d'antimoine*.

L'antimoine du commerce contient toujours soit du plomb ou du fer, de l'arsenic ou du soufre. Pour le séparer de ces substances et l'obtenir pur, il suffit de le mélanger avec $\frac{1}{16}$ de son poids de nitre, et de projeter ce mélange par petites portions dans un creuset de terre chauffé au rouge : une vive déflagration se manifeste, et l'on obtient un culot d'antimoine métallique surnagé par une scorie qui renferme les matières étrangères contenues dans le métal brut.

§ 766. Le métal ainsi obtenu est d'un blanc bleuâtre à éclat argentin, très-brillant; il est très-cassant et se réduit facilement en poudre fine. Il fond à la température d'environ 450 degrés. Il est volatil à la chaleur blanche, néanmoins on ne saurait le distiller à moins de faire arriver à sa surface un courant d'un gaz inerte, de gaz hydrogène par exemple. On peut l'obtenir à l'état

cristallisé par fusion et refroidissement; les cristaux se rapprochent du rhomboèdre. La forme cristalline s'observe facilement dans les pains d'antimoine du commerce : on remarque, en effet, que sa surface est recouverte d'une cristallisation étoilée présentant l'aspect des feuilles de fougère. Sa densité est 6,8.

L'air est sans action sur ce corps à la température ordinaire; chauffé au rouge, au contact de ce fluide, il brûle en se transformant en oxyde. Ce phénomène se produit d'une manière très-éclatante lorsque l'on fait tomber d'une certaine hauteur sur le sol de l'antimoine chauffé jusqu'au rouge; dans ce cas, il brûle vivement en répandant des fumées blanches, qui sont de l'oxyde.

L'antimoine se dissout lentement dans l'acide chlorhydrique en produisant de l'hydrogène; l'acide sulfurique étendu d'eau ne l'altère pas, il est, au contraire, vivement attaqué par l'acide sulfurique concentré et chaud avec production d'acide sulfureux. L'acide azotique le transforme en une poudre blanche qui est de l'acide antimonique. L'eau régale le dissout avec la plus grande facilité.

Tous les métalloïdes se combinent à l'antimoine, à l'exception du carbone, du bore, du silicium et de l'azote. Il s'unit à tous les métaux en leur communiquant une grande dureté.

OXYDE D'ANTIMOINE.

§ 767. L'oxyde d'antimoine s'obtient par plusieurs procédés.

Quand on chauffe soit l'antimoine, soit son sulfure avec de l'acide sulfurique concentré, il se dégage de l'acide sulfureux, et l'on obtient du sulfate d'antimoine qui, traité par l'eau, se décompose en donnant un précipité blanc d'oxyde d'antimoine.

Fig. 192.



Il se forme également, lorsque l'on chauffe l'antimoine métallique jusqu'au rouge naissant, dans un creuset de terre, dont le couvercle ne ferme qu'imparfaitement pour permettre l'accès de l'air; l'oxyde qui se forme se volatilise et vient se condenser dans le creuset même au-dessus du métal, sous la forme de prismes allongés, blancs, très-brillants. Il est préférable de percer ce creuset d'un trou latéralement, et de le surmonter d'un creuset semblable disposé en sens inverse et percé d'un trou à sa partie supérieure (*fig.* 192); on détermine de la sorte un tirage qui rend l'oxydation

plus active. L'oxyde ainsi formé se volatilise, et vient se condenser sur les parois du creuset supérieur sous la forme de longues aiguilles satinées. On le désigne alors sous le nom de *fleurs argentines d'antimoine*.

On peut encore obtenir l'oxyde d'antimoine en grillant au contact de l'air le sulfure d'antimoine réduit en poudre fine. Le soufre se transforme en acide sulfureux, et, si l'on élève la température jusqu'au rouge, on obtient une masse d'un gris blanchâtre, qui est de l'oxyde d'antimoine impur.

Enfin, l'oxyde d'antimoine s'obtient à l'état hydraté en précipitant à froid la dissolution du chlorure d'antimoine par le carbonate de soude. Le précipité blanc floconneux obtenu a pour formule

$$Sb^2 O^3 + HO.$$

Le protoxyde d'antimoine hydraté préparé par le dernier procédé, peut se combiner avec les bases alcalines. La dissolution qu'il forme avec la potasse, laisse déposer, lorsqu'on l'évapore dans le vide, des cristaux en aiguilles de protoxyde d'antimoine. Lorsqu'on le fait bouillir avec une dissolution de potasse, il perd également son eau d'hydratation, et se transforme en aiguilles cristallines.

Dans la formation du protoxyde d'antimoine par la calcination du métal, il se produit en même temps que les aiguilles satinées des octaèdres réguliers analogues à ceux de l'acide arsénieux; d'où il suit que, de même que ce dernier, l'oxyde d'antimoine serait dimorphe.

ACIDE ANTIMONIQUE.

§ 768. L'acide antimonique anhydre s'obtient en dissolvant l'antimoine dans l'eau régale, évaporant à sec la dissolution et calcinant le résidu à la température du rouge sombre.

On peut l'obtenir à l'état d'hydrate, en décomposant par l'eau le perchlorure d'antimoine. Le précipité qui se forme alors est blanc, floconneux, et contient 2 équivalents d'eau. Quand on traite l'antimoine par de l'acide azotique renfermant un peu d'acide chlorhydrique, il se forme une poudre blanche qui constitue encore un hydrate. L'acide antimonique obtenu, dans ce cas, ne contient qu'un seul équivalent d'eau.

Ces deux acides hydratés jouissent de propriétés différentes; ils se comportent, à l'égard des bases, comme deux acides distincts, doués chacun d'une capacité de saturation qui leur est propre.

Lorsqu'on traite l'acide antimonique, Sb^2O^5, HO, par la potasse, l'eau est éliminée et remplacée par un équivalent de base; l'acide qui entre dans la composition de ce sel porte le nom d'*acide antimonique*. Quant à l'acide à 2 équivalents d'eau, que l'on désigne sous le nom d'*acide méta-antimonique*, il est capable de saturer deux équivalents de base. Ces deux acides nous offrent donc des caractères analogues à ceux que nous avons signalés lorsque nous avons tracé l'histoire de l'acide phosphorique, et que nous avons exposés en traitant de cet acide (§ 132).

§ 769. L'*antimoniate de potasse* se prépare en calcinant au rouge, dans un creuset de terre, un mélange de 1 partie d'antimoine et 4 parties de nitre en poudre; on traite la matière obtenue par l'eau pour dissoudre l'azotite et l'azotate de potasse qui s'y trouvent toujours mélangés. On fait bouillir pendant deux ou trois heures le résidu blanc avec une quantité d'eau que l'on a soin de tenir toujours au même niveau au fur et à mesure qu'elle se volatilise. L'antimoniate neutre de potasse anhydre se transforme graduellement en antimoniate hydraté soluble. La dissolution, évaporée jusqu'à siccité, donne un résidu gommeux dont la composition est exprimée par la formule

$$KO, Sb^2O^5 + 5HO.$$

La masse résultant de la calcination du mélange de nitre et d'antimoine étant épuisée par l'eau, laisse un résidu de biantimoniate de potasse, $KO, 2Sb^2O^5$. Ce biantimoniate se produit aussi lorsque l'antimoniate neutre est exposé à l'air ou que l'on fait passer un courant d'acide carbonique à travers sa dissolution.

§ 770. Le *méta-antimoniate de potasse* s'obtient quand on calcine dans un creuset d'argent de l'acide antimonique ou de l'antimoniate de potasse avec un grand excès de cette base; la masse obtenue est entièrement soluble dans l'eau, et la liqueur, évaporée dans le vide, laisse déposer des cristaux mamelonnés très-déliquescents. Ces cristaux sont du méta-antimoniate de potasse,

$$Sb^2O^5, 2KO.$$

Ce sel est soluble dans une dissolution de potasse; traité par l'eau froide, il ne tarde pas à se décomposer en donnant naissance à un méta-antimoniate de potasse acide,

$$KO, Sb^2O^5, 7KO.$$

Le méta-antimoniate acide de potasse est peu soluble dans l'eau froide, on peut l'employer comme réactif pour constater la présence de la soude; ce sel permet, en effet, de déceler la présence de $\frac{1}{300}$ de cet alcali dans une dissolution, mais il faut, pour cela, que le réactif soit tout récemment préparé.

§ 771. L'acide antimonique forme avec l'oxyde d'antimoine une combinaison qui porte le nom d'*antimoniate d'oxyde d'antimoine*, et qui a pour formule

$$Sb^2O^3 + Sb^2O^5.$$

Cette combinaison se forme par la combustion lente de l'antimoine au contact de l'air ou bien en grillant également au contact de l'air, jusqu'à ce qu'il n'absorbe plus d'oxygène, le sulfure d'antimoine réduit en poudre fine. Cette combinaison présente l'aspect d'une poudre blanche, insoluble dans l'eau; on peut la chauffer jusqu'au rouge blanc sans la fondre; elle est connue sous le nom d'*acide antimonieux*. On l'obtient également en chauffant fortement l'acide antimonique jusqu'à ce qu'il ne laisse plus dégager d'oxygène.

COMBINAISON DE L'ANTIMOINE AVEC L'HYDROGÈNE.

§ 772. L'antimoine forme avec l'hydrogène une combinaison gazeuse analogue à celles que fournissent le phosphore et l'arsenic. Son mode de préparation et ses propriétés n'ont pas été suffisamment étudiées. On la prépare le plus communément en décomposant l'eau sous l'influence de l'acide sulfurique et d'un alliage de 1 partie de zinc et 2 d'antimoine. Le gaz que l'on obtient ne contient qu'une très-faible quantité d'hydrogène antimonié. Ce gaz possède une odeur alliacée; il communique à la flamme de l'hydrogène une coloration jaune intense. De même que l'arséniure d'hydrogène, il donne des taches miroitantes qu'on peut facilement distinguer de celles que fournit ce gaz à l'aide des méthodes que

nous avons indiquées § 156. M. Lassaigne lui assigne la formule

$$SbH^3.$$

La ressemblance frappante de ce produit avec l'hydrogène arsénié, l'apparence métallique de l'arsenic et de l'antimoine, et, comme nous aurons l'occasion de le démontrer plus tard, les analogies incontestables que présentent les composés organiques dans lesquels on peut introduire l'arsenic et l'antimoine, conduisent à placer l'antimoine à côté de ce corps, et, par suite, à côté du phosphore; ce qui nous prouve, d'une manière évidente, que la division des corps simples en métalloïdes et métaux n'a rien d'absolu.

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC LE SOUFRE.

§ 773. L'antimoine forme avec le soufre deux combinaisons qui correspondent aux oxydes Sb^2O^3 et Sb^2O^5.

Le *persulfure* Sb^2S^3 se rencontre dans la nature; il est ordinairement accompagné de gangue, dont on le débarrasse par la fusion. On le coule ensuite en pains; c'est sous cette forme qu'on le livre au commerce. Il se présente alors à l'état de masse grise, à cassure cristalline radiée, douée d'un aspect métallique.

On peut l'obtenir artificiellement en fondant ensemble dans un creuset 10 parties d'acide antimonique avec 7 parties de soufre, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide sulfureux, ou mieux en traitant directement l'antimoine par le soufre et fondant plusieurs fois la masse après l'avoir pulvérisée. Le sulfure ainsi obtenu est d'un gris d'acier, d'un éclat métallique et à cassure cristalline; il fond à une température très-élevée. Chauffé fortement dans un courant de gaz inerte, tel que l'azote ou l'acide carbonique, il distille, mais cette opération ne s'effectue qu'avec beaucoup de difficulté. L'hydrogène le réduit à l'état métallique en même temps qu'il se produit de l'acide sulfhydrique. Chauffé au contact de l'air, il en absorbe l'oxygène et se convertit en oxyde d'antimoine qui se combine au sulfure non décomposé dans des proportions qui varient avec la durée de l'opération et la température employée. Ces oxysulfures sont connus sous les noms de *verre d'antimoine*, de *crocus*, ou *foie d'antimoine*.

Le sulfure d'antimoine, traité par l'acide chlorhydrique, produit un dégagement d'acide sulfhydrique, et il se forme en même

temps un chlorure d'antimoine correspondant. Cette propriété est utilisée pour préparer l'acide sulfhydrique dans les laboratoires (§ 188). L'acide sulfurique concentré le transforme en sulfate d'antimoine avec dégagement d'acide sulfureux. L'acide azotique le transforme en antimoniate d'oxyde d'antimoine et en acide sulfurique.

On peut obtenir le sulfure d'antimoine Sb^2S^3 par voie humide, en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans une dissolution acide de chlorure d'antimoine Sb^2Cl^3; il se forme un précipité orangé qui est du sulfure hydraté. Ce sulfure perd facilement son eau par la calcination; il se dissout dans les sulfures alcalins.

Le sulfure d'antimoine paraît former avec le protoxyde divers composés qu'on désigne sous les noms de *kermès, soufre doré, etc.* La composition de ces sulfures n'étant pas bien définie, nous ne ferons qu'en signaler l'existence.

La composition du protosulfure d'antimoine est exprimée par la formule

$$Sb^2S^3.$$

§ 774. Le *persulfure* Sb^2S^5, auquel on a donné le nom d'*acide sulfo-antimonique*, s'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de chlorure d'antimoine Sb^2Cl^5, ou dans une dissolution d'antimoniate de potasse. Le précipité obtenu est lavé d'abord avec de l'eau contenant de l'hydrogène sulfuré en dissolution et ensuite avec de l'eau distillée; on le sèche aussi vivement que possible à une douce température au-dessus de l'acide sulfurique.

Ce sulfure est d'un jaune rougeâtre; il fond par la chaleur en perdant du soufre; il est soluble dans les sulfures alcalins et forme des sulfosels parfaitement cristallisés. Traité par les liquides qui possèdent la propriété de dissoudre le soufre, tels que le sulfure de carbone, l'essence de terébenthine, etc., il se décompose en soufre qu'il cède aux dissolvants, et en sulfure Sb^2S^3. Cette propriété avait conduit à le considérer comme un mélange de soufre avec ce dernier sulfure.

Le persulfure a pour formule

$$Sb^2S^5.$$

Mitscherlich a signalé un *sulfo-antimoniate de sulfure de sodium*, qu'il obtient en mélangeant intimement 18 parties de sulfure d'antimoine Sb^2S^3, 12 parties de carbonate de soude sec, 13 parties de chaux caustique et 3 $\frac{1}{2}$ parties de soufre, chauffant ce mélange dans un creuset jusqu'à la fusion. On le dissout dans l'eau, et après la filtration on le fait évaporer à feu nu, et ensuite sous le récipient de la machine pneumatique. Il se dépose alors de beaux cristaux d'un jaune pâle, qui ont pour formule

$$3NaS, Sb^2S^5 + 18HO.$$

COMBINAISONS DE L'ANTIMOINE AVEC LE CHLORE.

§ 775. De même que le soufre, le chlore forme avec l'antimoine deux combinaisons bien définies, le protochlorure Sb^2Cl^3, et le perchlorure Sb^2Cl^5.

Le protochlorure s'obtient en chauffant dans une cornue de verre un mélange de 1 partie d'antimoine métallique en poudre et 2 parties de bichlorure de mercure. Le chlorure distille et vient se rendre dans le récipient sous forme d'une matière butyreuse qui se solidifie bientôt en cristallisant. On l'obtient encore en faisant arriver un courant très-lent de chlore sec sur de l'antimoine placé dans un tube. Il faut, pour l'obtenir bien pur, que l'antimoine soit en grand excès, afin d'éviter la formation du perchlorure.

Le protochlorure d'antimoine se présente sous la forme d'une matière incolore, d'apparence butyreuse; c'est à ce dernier caractère qu'est dû le nom de *beurre d'antimoine* que lui donnaient les anciens chimistes. Exposé à l'air, il en attire l'humidité; il est volatil au-dessous du rouge sombre.

Traité par une petite quantité d'eau, il se dissout; si la quantité est plus considérable, il se décompose en produisant un précipité blanc connu sous le nom de *poudre d'algaroth*; ce précipité est un oxychlorure d'antimoine dont on peut représenter la composition par la formule

$$Sb^2O^2Cl.$$

Lorsqu'on le soumet à la distillation sèche, il se dégage des vapeurs de protochlorure d'antimoine, et il reste pour résidu de l'oxyde Sb^2O^3. L'eau agit de la même manière en dissolvant le chlorure et en laissant l'oxyde pour résidu.

Le protochlorure d'antimoine est utilisé par les médecins comme caustique. Il est également employé comme mordant dans la teinture, et les armuriers s'en servent pour bronzer les armes; il agit dans ce dernier cas en déposant sur le métal une couche très-mince d'antimoine qui le préserve d'une oxydation ultérieure.

Le protochlorure d'antimoine peut se combiner avec les chlorures de potassium, de sodium et d'ammonium, pour former des sels doubles parfaitement définis.

§ 776. Le *perchlorure d'antimoine* se prépare en chauffant de l'antimoine en poudre dans un excès de chlore gazeux. La combinaison s'effectue avec dégagement de lumière, et il distille un liquide jaunâtre qui répand à l'air des fumées abondantes et en attire l'humidité. Si l'on abandonne pendant quelque temps du perchlorure d'antimoine au contact de l'air, il s'y dépose des cristaux de protochlorure d'antimoine hydraté. Traité par une grande quantité d'eau, il se décompose en acide chlorhydrique et en acide antimonique hydraté.

L'acide sulfhydrique sec le transforme en acide chlorhydrique et chlorosulfure d'antimoine

$$SbCl^3S^2,$$

ce qui conduirait à assigner à ce corps une constitution analogue à celle du perchlorure de phosphore.

§ 777. Le brome et l'iode se combinent également à l'antimoine pour produire du bromure et de l'iodure d'antimoine.

Si nous rapprochons les faits précédents de ceux que nous a fournis l'étude de l'arsenic, nous ne pouvons méconnaître entre ces deux substances une frappante analogie.

SELS D'ANTIMOINE.

§ 778. L'oxyde d'antimoine se combine avec les acides minéraux et les acides d'origine organique pour former des sels; il forme également avec ces derniers acides des sels doubles dont nous n'étudierons que le tartrate double d'antimoine et de potasse, en raison de son importance comme médicament.

SULFATE D'ANTIMOINE.

§ 779. Si l'on traite à chaud l'oxychlorure d'antimoine par l'acide sulfurique concentré, de l'acide chlorhydrique se dégage, en même temps qu'il se dépose des cristaux sous forme de fines aiguilles.

En traitant l'oxyde d'antimoine par l'acide sulfurique de Nordhausen, on obtient un second sel sous la forme de petits cristaux brillants.

Enfin, en traitant un des produits précédents par l'eau chaude, il se dépose une substance blanche qui n'est autre chose qu'un composé basique.

La composition de ces différents sulfates à l'état sec est exprimée par les formules suivantes :

1°. $4SO^3, Sb^2O^3$,

2°. $2SO^3, Sb^2O^3$,

3°. SO^3, Sb^2O^3.

AZOTATE D'ANTIMOINE.

§ 780. Ce sel s'obtient sous forme de cristaux nacrés en faisant dissoudre à froid de l'oxyde d'antimoine dans de l'acide azotique fumant et ajoutant de l'eau à la dissolution.

Sa composition est exprimée par la formule

$$AzO^5, 2Sb^2O^3.$$

OXALATE D'ANTIMOINE.

§ 781. On peut obtenir ce sel soit en faisant bouillir une dissolution d'acide oxalique avec l'oxyde d'antimoine, soit en traitant l'oxychlorure par l'acide oxalique, ou bien encore en versant de l'acide chlorhydrique dans une dissolution chaude d'oxalate double de potasse et d'antimoine. On obtient dans tous les cas un sel cristallisé présentant une composition identique représentée par la formule

$$2C^2O^3, Sb^2O^3, HO.$$

TARTRATE D'ANTIMOINE.

§ 782. En abandonnant au repos une dissolution sirupeuse de tartrate d'antimoine obtenu par la combinaison directe de l'acide et de la base, on obtient un sel en cristaux volumineux et transparents dont la composition est exprimée par la formule

$$2C^8H^2O^8,\ Sb^2O^3 + 12HO.$$

En versant de l'alcool dans la dissolution de ce sel, on obtient un précipité qui, séché à 160 degrés, présente la composition

$$C^8H^2O^8,\ Sb^2O^3,\ HO.$$

TARTRATE DOUBLE D'ANTIMOINE ET DE POTASSE, OU ÉMÉTIQUE.

§ 783. Ce sel, indiqué par Basile Valentin vers la fin du XV[e] siècle, était désigné sous les noms d'*émétique* ou de *tartre stibié*. On le prépare en faisant bouillir un mélange de crème de tartre et d'oxyde d'antimoine hydraté, jusqu'à ce que l'excès d'acide soit saturé. On peut encore remplacer l'oxyde d'antimoine par la poudre d'algaroth ou l'oxysulfure. Il renferme 1 équivalent d'eau de cristallisation qu'il perd à 100 degrés par la dessiccation. Lorsqu'on le chauffe à 200 degrés, il perd encore 1 équivalent d'eau et présente une composition

$$C^8H^2O^8,\ Sb^2O^3,\ KO,$$

qui correspond à celle de l'acide tartrique anhydre.

L'émétique exerce une action énergique sur l'économie animale. Pris à la dose de 5 à 10 centigrammes, il provoque le vomissement; à la dose de quelques décigrammes, il détermine des accidents violents et peut même donner la mort.

Les tartrates d'ammoniaque, de soude, de lithine, de baryte, de strontiane, de chaux, de plomb et d'argent s'unissent également avec le tartrate d'antimoine et donnent des composés qui sont à l'émétique normal ce que les aluns de soude, d'ammoniaque, etc., sont à l'alun ordinaire.

§ 784. Si l'on jette un regard sur les formules qui expriment la composition des différents sels d'antimoine, on remarque qu'aucun d'eux ne présente la composition qu'il devrait posséder d'après la loi de constitution des sels; on ne connaît, en effet, aucun sel d'an-

timoine de la forme

$$3A, Sb^2O^3,$$

A représentant un acide quelconque.

On voit en outre que l'oxyde d'antimoine possède une tendance marquée à se combiner avec 1, 2, 4 équivalents d'acide. Il résulte de tous ces faits que l'oxyde d'antimoine, de même que l'oxyde d'uranium, métal dont je ne vous entretiendrai pas dans le cours de ces leçons, en raison du peu d'importance de ses applications, donne naissance à des sels neutres en s'unissant avec un seul équivalent d'acide. Ces oxydes ont donc une capacité de saturation qui leur est propre et qui diffère de celle des sesquioxydes de fer, d'aluminium et de chrome. Pour expliquer ces anomalies, M. Peligot a proposé de considérer l'oxyde d'antimoine comme un protoxyde résultant de la combinaison de 1 molécule d'oxygène avec 1 molécule d'un composé binaire

$$Sb^2O^2$$

faisant fonction d'un radical auquel il donne le nom d'*antimonyle*. On aurait alors :

Antimonyle (*radical*)...........	(Sb^2O^2)
Protoxyde d'antimonyle.........	(Sb^2O^2), O
Poudre d'algaroth. Oxychlorure..	(Sb^2O^2), Cl
Bisulfate......................	(Sb^2O^2), O, $2SO^3$
Tétrasulfate..................	(Sb^2O^2), O, $4SO^3$
Oxalate.......................	(Sb^2O^2), O, $2C^2O^3$, HO
Tartrate......................	(Sb^2O^2), O, HO, $C^8H^2O^8+Aq$.
Émétique......................	(Sb^2O^2), O, KO, $C^8H^2O^8$.

Cette hypothèse, fort ingénieuse, permet d'expliquer de la manière la plus simple et la plus heureuse la composition des sels d'antimoine.

ALLIAGES D'ANTIMOINE.

§ 785. Les alliages d'antimoine avec les métaux sont très-nombreux. Celui qu'il forme avec le plomb, et qui est le plus employé dans les arts, sert à la fabrication des caractères d'imprimerie : nous dirons quelques mots de cet alliage lorsque nous traiterons du plomb (§ 814).

L'alliage d'antimoine et de potassium que l'on obtient en fondant pendant plusieurs heures dans un creuset de terre un mélange de 6 parties d'émétique et 1 partie de nitre, ou bien un mélange de 100 parties d'émétique et 3 parties de noir de fumée, possède la propriété de détoner spontanément quand on le met en contact avec l'eau et même lorsqu'on l'expose au contact de l'air humide.

On peut encore préparer un alliage d'antimoine et de potassium, en calcinant un mélange intime de 5 parties de tartre brut et de 4 parties d'antimoine. Le mélange est chauffé lentement dans un creuset couvert, jusqu'à carbonisation du tartre, puis il est exposé pendant une heure à l'action d'une chaleur blanche. Au bout de ce temps, on bouche le fourneau et on laisse refroidir le creuset pendant vingt-quatre heures. On obtient de la sorte un alliage parfaitement cristallisé, doué de l'éclat métallique, décomposant énergiquement l'eau et renfermant environ 12 pour 100 de potassium. Ce dernier alliage ne jouit pas, comme le précédent, de la propriété de détoner dans son contact avec ce liquide.

Quand on chauffe dans un creuset de terre, à une forte température, un mélange de 70 parties d'antimoine métallique et 30 parties de limaille de fer, on obtient un alliage extrêmement dur, faisant feu au briquet; cet alliage porte le nom d'*alliage de Réaumur*.

EXTRACTION DE L'ANTIMOINE.

§ 786. L'antimoine s'extrait de son sulfure au moyen d'un grillage qui le ramène à l'état d'oxyde, et d'une calcination avec du charbon qui réduit ce dernier en s'emparant de son oxygène.

Les minerais renfermant ordinairement une forte proportion de gangue, on commence par en débarrasser le sulfure au moyen de la fusion. A cet effet, on introduit le minerai brut dans de grands creusets dont le fond est percé d'un trou. Au-dessous de chacun de ces creusets s'en trouve un second faisant fonction de récipient, dans lequel se rend le sulfure à mesure qu'il fond. Les creusets supérieurs sont chauffés avec un combustible à longue flamme qui lèche leurs parois sur toute leur étendue.

Ainsi purifié, le sulfure est introduit dans des fours à réverbère où l'on fait arriver une flamme oxydante, en ayant soin de ne pas trop élever la température, afin d'éviter la fusion du sulfure; on

transforme ainsi ce dernier en un composé de sulfure et d'oxyde, auquel on donne le nom de *verre d'antimoine* en raison de l'aspect vitreux qu'il présente. Ce produit, réduit en poudre, est mêlé avec 20 pour 100 de charbon imbibé d'une dissolution concentrée de carbonate de soude, et calciné dans de grands creusets. L'oxyde est réduit par le charbon, une portion du sulfure est ramenée, par le carbonate de soude, à l'état d'oxyde qu'une nouvelle portion de charbon réduit; quant au sulfure de sodium, il s'unit au sulfure d'antimoine indécomposé. On obtient de la sorte une scorie qui surnage un culot métallique auquel on donne le nom de *régule d'antimoine*.

On pourrait également retirer l'antimoine du sulfure au moyen du fer; mais, dans ce cas, il retient toujours une certaine quantité de ce métal, ce qui lui fait perdre de ses qualités.

Quelle que soit la méthode dont on ait fait usage, on purifie le métal par une calcination avec du nitre, ainsi que nous l'avons dit plus haut, § 765.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS D'ANTIMOINE.

§ 787. Les sels d'antimoine en dissolution, traités par la potasse ou la soude, donnent des précipités blancs qui se dissolvent dans un excès du réactif. Le précipité blanc fourni par l'ammoniaque est insoluble.

Traités par les carbonates alcalins, ils donnent un précipité blanc insoluble dans un excès de carbonate, et il se dégage en même temps de l'acide carbonique.

L'hydrogène sulfuré donne un précipité jaune-orangé; l'hydrosulfate d'ammoniaque donne un précipité semblable qui se dissout dans un excès du réactif.

Enfin, quand on plonge dans la dissolution d'un sel d'antimoine une lame de fer ou de zinc, il se forme à la surface de la lame un précipité d'antimoine métallique dont il est facile de constater les caractères physiques et chimiques.

BISMUTH.

§ 788. Le bismuth était connu des anciens chimistes : il existe le plus ordinairement dans la nature à l'état natif; on le rencontre

quelquefois, mais rarement, combiné au soufre, au tellure ou à l'oxygène.

Celui que l'on trouve dans le commerce n'est jamais pur; il contient souvent du fer, de l'arsenic et d'autres métaux avec lesquels il est allié. Pour le purifier, on le fait fondre dans un creuset avec environ $\frac{1}{10}$ de son poids de nitre. On a soin de ne pas trop élever la température au-dessus du point de fusion du métal et de brasser continuellement le mélange. Le nitre, qui d'abord est devenu liquide, se solidifie peu à peu, et forme, avec les impuretés, des scories qui se rassemblent à la partie supérieure du creuset.

On répète l'opération une seconde fois, et l'on obtient finalement du bismuth parfaitement pur, les métaux étrangers étant passés dans les scories après s'être oxydés aux dépens de l'oxygène d'une partie du nitre.

§ 789. Le bismuth pur est un métal blanc-rosé. Sa cassure est cristalline, feuilletée; il se réduit facilement en poudre sous le pilon. Sa densité est égale à 9,9. C'est le métal qui cristallise le plus facilement lorsqu'il est à l'état de pureté; il suffit de le faire fondre dans un creuset et de le verser ensuite dans un têt en terre préalablement chauffé, puis de l'abandonner à un refroidissement lent. Lorsque la surface du métal est recouverte d'une couche dure et un peu résistante, on la perce en deux points opposés avec une pointe de fer rouge, et l'on fait écouler vivement le métal demeuré liquide à l'intérieur; quand il est complétement refroidi, on enlève avec soin la croûte supérieure, et l'on trouve la paroi intérieure du têt tapissée de beaux cristaux cubiques de bismuth possédant un éclat irisé. Cette apparence tient à l'existence d'une pellicule excessivement mince d'oxyde qui, se formant lorsque le métal encore chaud s'est trouvé exposé au contact de l'air, produit le phénomène des anneaux colorés.

Les cristaux de bismuth se disposent d'ordinaire en retrait les uns à l'égard des autres, et présentent l'aspect de trémies pyramidales.

Ce métal est plus fusible que le plomb; il fond à environ 264 degrés. Il est volatil à une température extrêmement élevée, et se sublime en cristaux feuilletés. Fondu, il est plus dense qu'à l'état solide, et présente le même phénomène que l'eau.

Exposé au contact de l'air sec ou humide, il ne s'altère pas. Abandonné au contact de l'eau dans un vase ouvert, il se recouvre d'une poussière blanche très-ténue d'oxyde de bismuth : cette poussière affecte quelquefois la forme cristalline ; si l'on fait arriver de l'acide carbonique dans l'eau, il se produit un carbonate de bismuth cristallisé.

L'acide chlorhydrique concentré ne l'attaque que difficilement. L'acide sulfurique concentré et chaud l'attaque avec dégagement d'acide sulfureux. Le véritable dissolvant du bismuth est l'acide azotique.

OXYDE DE BISMUTH.

§ 790. On obtient cet oxyde en chauffant le métal jusqu'au rouge blanc au contact de l'air ; il s'oxyde en répandant une fumée qui se sublime. Le moyen le plus simple pour l'obtenir consiste à décomposer par l'eau l'azotate de bismuth et à calciner le précipité blanc de sous-azotate. Préparé de la sorte, il possède une couleur jaune-paille, et fond à une très-haute température, formant alors un verre d'un jaune plus foncé. Sa densité est 8,45 ; lorsqu'il a été fondu, elle est représentée par 8,21.

Obtenu par la décomposition du sous-azotate de bismuth à l'aide de la potasse ou de l'ammoniaque, il se présente sous la forme d'une poudre blanche ; il est alors hydraté. Cet hydrate perd son eau lorsqu'on le fait bouillir avec la potasse caustique.

M. Regnault attribue à cet oxyde la formule

$$Bi^2O^3.$$

ACIDE BISMUTHIQUE.

§ 791. L'acide bismuthique s'obtient en faisant passer un courant de chlore dans une dissolution concentrée de potasse caustique tenant en suspension de l'oxyde de bismuth hydraté ; bientôt il se sépare une matière d'un rouge de sang qui constitue un mélange d'acide bismuthique hydraté et d'oxyde de bismuth. On sépare ce dernier en traitant le mélange par l'acide azotique qui est sans action sur l'acide et dissout l'oxyde.

L'acide bismuthique hydraté se combine avec la potasse pour former un sel qui, d'après M. Arppe, serait un bismuthate acide

de potasse et qu'il représente par la formule

$$Bi^2O^5, KO + Bi^2O^5, HO.$$

L'acide bismuthique se combine en plusieurs proportions avec l'oxyde de bismuth; le mode de préparation de ces différents composés n'a pas été suffisamment étudié.

SULFURES DE BISMUTH.

§ 792. Le soufre se combine en deux proportions avec le bismuth; la première combinaison s'obtient en faisant fondre ensemble dans un creuset de terre 1 partie de soufre et 2 parties de bismuth, et portant ensuite la masse au rouge blanc pour chasser le soufre qui est en grand excès. Sa formule est

$$Bi^2S^2.$$

Le bisulfure se prépare en mêlant du bismuth réduit en poudre fine avec le tiers de son poids de soufre et faisant fondre le mélange à une température inférieure au rouge. Ce bisulfure possède une cassure cristalline feuilletée.

Quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la dissolution d'un sel de bismuth, il se forme un précipité noir de bisulfure de bismuth hydraté. La composition du bisulfure de bismuth se représente par la formule

$$Bi^2S^3.$$

COMBINAISON DU BISMUTH AVEC LE CHLORE.

§ 793. Quand on fait tomber du bismuth en poudre fine dans un flacon contenant du chlore sec, il se combine avec production de lumière. On l'obtient en distillant dans une cornue de verre un mélange de 1 partie de bismuth et 2 parties de bichlorure de mercure. Le chlorure obtenu attire l'humidité de l'air. Il se dissout dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique; traité par l'eau pure, il se décompose en produisant un précipité blanc d'oxychlorure de bismuth. Ce même précipité se forme encore lorsqu'on verse une dissolution acide d'azotate de bismuth dans une solution de sel marin. On lui attribue la formule suivante :

$$Bi^2Cl^3 + 2(Bi^2O^3) + 3HO,$$

qu'on peut écrire plus simplement

$$Bi^2O^2Cl + HO.$$

Cet oxychlorure est connu sous le nom de *blanc de perle.*

SELS DE BISMUTH.

§ 794. L'oxyde de bismuth Bi^2O^3 se combine avec les acides pour former des sels. Le plus important est l'azotate de bismuth. Ce composé s'obtient en traitant directement le bismuth par l'acide azotique. La liqueur produit, par l'évaporation, de gros cristaux incolores qui possèdent la propriété d'absorber l'humidité de l'air. Ce sel, traité par une petite quantité d'eau, se dissout sans éprouver de modification; traité par une grande quantité de ce liquide, il se décompose en sous-azotate de bismuth, qui est plus généralement connu sous le nom de *blanc de fard.*

Tous les sels de bismuth, à la manière de l'azotate, sont décomposés par un excès d'eau; le liquide retient un sel acide, tandis qu'il se dépose un sel basique. Cette propriété, que possèdent aussi les sels d'antimoine, se retrouve dans tous ceux dont l'un des principes est doué, relativement à l'autre, d'une faible énergie chimique.

La composition de l'azotate neutre de bismuth est exprimée par la formule

$$3AzO^5, Bi^2O^3 + 3HO.$$

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE BISMUTH.

§ 795. Lorsqu'on traite une dissolution d'un sel de bismuth par une grande quantité d'eau, celui-ci se décompose en un précipité insoluble de sous-sel et il reste dans la liqueur un sel très-acide.

La potasse ou la soude donnent des précipités blancs insolubles dans un excès du réactif; les carbonates agissent de même.

L'hydrogène sulfuré ou les hydrosulfates donnent un précipité noir qu'un excès de réactif ne redissout pas.

Le fer, le cuivre et le zinc précipitent le bismuth sous la forme d'une poudre noire qui fond, dans la flamme du chalumeau, en un globule d'aspect métallique très-friable, et dont la cassure est rosée.

QUARANTIÈME LEÇON.

PLOMB.

Plomb. — Propriétés générales de ce métal. — Action de l'air, de l'eau, des acides. — Oxydes de plomb. — Sous-oxyde. — Protoxyde. — Bioxyde. — Oxydes salins; miniums. — Sulfure de plomb. — Chlorure de plomb. — Iodure de plomb. — Sels de plomb. — Sulfate. — Azotates. — Phosphates. — Chromates. — Acétates. — Carbonate, ou céruse. — Alliages. — Extraction du plomb, coupellation. — Caractères des sels de plomb.

PLOMB.

§ 796. Le plomb est connu depuis la plus haute antiquité. Les anciens chimistes le désignaient sous le nom de *Saturne*, parce que dans leur opinion ce métal dévorait les autres métaux pendant la calcination. On le rencontre quelquefois dans la nature à l'état d'oxyde; mais le plus ordinairement on le trouve uni au soufre, constituant la substance connue des minéralogistes sous le nom de *galène*.

Le plomb du commerce contient souvent des traces de fer et de cuivre, quelquefois de l'argent; pour l'obtenir pur, on a recours à l'oxyde de plomb obtenu par la calcination de l'azotate. Cet oxyde, chauffé dans un creuset avec du poussier de charbon, est promptement réduit à l'état métallique.

§ 797. Le plomb pur possède une couleur d'un gris bleuâtre; il présente une grande mollesse, aussi l'ongle l'entame-t-il aisément; il laisse des traces grises quand on le frotte sur du papier. Il est très-malléable, peut se réduire en feuilles très-minces et s'étirer en fils très-déliés qui ont peu de ténacité; un fil de 3 millimètres d'épaisseur se rompt, en effet, sous un poids de 14 kilogrammes.

Le plomb fond entre 325 et 335 degrés. A une très-haute température, il émet des vapeurs abondantes; il est susceptible de cristalliser par fusion: les cristaux présentent la forme d'octaèdres

réguliers. Sa densité est 11,445. Contrairement aux autres métaux, cette densité diminue par l'écrouissage.

Exposé au contact de l'air à la température ordinaire, le plomb se recouvre d'une pellicule grise que l'on considère comme un suboxyde de plomb. Lorsqu'on le chauffe au contact de l'air un peu au-dessus de son point de fusion, il se forme à sa surface une couche irisée qui se transforme rapidement en une matière jaune; c'est du protoxyde de plomb.

Le plomb, soumis à l'action simultanée de l'air et de l'eau distillée pure ou des eaux pluviales, est rapidement attaqué : il se recouvre d'une pellicule blanche d'oxyde et de carbonate de plomb, l'eau renferme en même temps en dissolution une certaine quantité de cet oxyde. Si l'eau contient une petite quantité d'un sel en dissolution, comme les eaux de sources ou de rivières par exemple, elle est sans action sur le plomb. D'après M. Phillips, tous les sels n'exercent pas la même action sur ce métal ; le sulfate de chaux posséderait au plus haut degré cette propriété. Cette différence explique pourquoi l'on peut sans inconvénient distribuer des eaux ordinaires dans des conduits de plomb, tandis qu'on ne saurait laisser séjourner des eaux pluviales dans des réservoirs faits avec ce métal.

Les acides agissent sur le plomb avec plus ou moins d'énergie ; son meilleur dissolvant est l'acide azotique.

SUBOXYDE DE PLOMB.

§ 798. Lorsque du plomb reste exposé pendant un certain temps au contact de l'air, sa surface se recouvre d'une pellicule bleue-grisâtre; cette matière est le suboxyde de plomb, mais il serait impossible de le séparer du plomb métallique qu'il recouvre. On l'obtient facilement en calcinant l'oxalate de plomb : il se dégage alors un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, tandis qu'il reste un résidu gris-noirâtre de suboxyde de plomb. D'après M. Pelouze, on l'obtient plus sûrement encore en chauffant cet oxalate au bain d'alliage, dans une petite cornue, à la température de 300 degrés jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz.

La réaction s'explique au moyen de l'équation

$$2(C^2O^3,\ PbO) = 3CO^2 + CO + Pb^2O.$$

Cet oxyde présente l'aspect d'une poudre noire veloutée dont la composition est parfaitement définie; c'est bien un oxyde particulier et non un mélange de plomb métallique et de protoxyde comme l'avaient admis plusieurs chimistes. On peut facilement démontrer ce fait en le triturant d'abord avec du mercure, puis en le faisant digérer avec une dissolution de sucre; ces deux réactifs restent intacts : ce qui ne saurait avoir lieu dans le cas d'un mélange, le plomb s'amalgamant facilement et le protoxyde se dissolvant en abondance dans l'eau sucrée. Il est décomposé par les acides étendus et concentrés; il se forme du protoxyde de plomb PbO qui se combine avec l'acide et un précipité gris de plomb métallique. Il jouit donc des propriétés des oxydes singuliers.

Chauffé un peu au-dessus de 400 degrés en vases clos, il subit la même décomposition qu'avec les acides. Si l'on opère au contact de l'air, il s'enflamme et brûle comme de l'amadou. Exposé à l'air humide, il en absorbe l'oxygène et se convertit en hydrate de protoxyde.

Sa composition est exprimée par la formule

$$Pb^2O.$$

PROTOXYDE DE PLOMB.

§ 799. Le protoxyde de plomb s'obtient en chauffant du plomb métallique à l'air. Mais pour l'obtenir pur, il est préférable de calciner l'azotate de plomb dans une cornue ou dans un creuset de porcelaine; si la température employée n'est pas suffisamment élevée pour fondre l'oxyde obtenu, il présente l'aspect d'une poudre jaune; dans le cas contraire, il affecte la forme d'une masse feuilletée. Cet oxyde fond à la chaleur rouge en attaquant les vases qui servent à sa fusion. Il se dissout à froid dans la potasse; la dissolution le laisse déposer lorsqu'on la porte à l'ébullition : l'oxyde présente alors, d'après M. Calvert, une belle coloration rose.

Dans le commerce, on connaît deux oxydes de plomb, qui portent les noms de *litharge* ou de *massicot*, suivant que l'oxyde a été fondu ou qu'il est à l'état pulvérulent.

Le protoxyde de plomb forme un hydrate qu'on obtient en versant de l'ammoniaque dans la dissolution d'un sel de plomb. Le

précipité blanc d'hydrate de plomb qui se sépare se dissout dans la potasse, la soude, etc. La liqueur évaporée laisse déposer des cristaux jaunes-verdâtres, qui deviennent d'un beau jaune quand on les calcine.

D'après M. Fremy, l'hydrate de protoxyde de plomb peut perdre son eau d'hydratation et cristalliser sans entrer en dissolution lorsqu'on le fait bouillir avec de la potasse caustique. L'ammoniaque agit de la même manière.

Lorsqu'on fait bouillir de l'hydrate de protoxyde de plomb dans une dissolution concentrée de soude caustique, en ayant soin de maintenir l'oxyde en excès, ce dernier se précipite sous la forme de petits cristaux grenus, rouges, si l'on a soin de laisser refroidir très-lentement la liqueur. Ces cristaux, chauffés et refroidis lentement, conservent leur couleur; ils deviennent jaunes lorsque le refroidissement est brusque.

On connaît une combinaison cristallisée de la chaux avec le protoxyde de plomb. Cette combinaison jouit de la propriété de noircir les cheveux en réagissant sur le soufre de la matière organique; elle est également employée dans la fabrication de l'écaille artificielle.

La composition de cet oxyde est représentée par la formule

$$PbO.$$

L'oxygène se dissout dans la litharge en fusion comme dans l'argent sans former de combinaisons; il s'en sépare tout entier par le refroidissement et la solidification de la matière.

La litharge du commerce présente des couleurs bien distinctes, suivant qu'elle se refroidit d'une manière brusque ou que ce refroidissement s'accomplit avec lenteur. Dans le premier cas, elle affecte une couleur jaune; dans le second, elle prend une couleur rouge. Des expériences très-précises ont démontré que cette coloration n'était pas due, comme on le pensait, à la présence du minium, mais uniquement à une modification moléculaire.

BIOXYDE DE PLOMB.

§ 800. Pour préparer le bioxyde de plomb, on a recours au minium, que l'on traite par deux méthodes différentes. La première consiste à faire passer un courant de chlore dans de l'eau tenant en

suspension cette substance réduite en poudre très-fine ; il se forme du chlorure de plomb et du bioxyde qui se précipitent ensemble. On reprend par l'eau le précipité jusqu'à ce que ce qu'il ne contienne plus de chlorure ; le bioxyde se trouve ainsi débarrassé du produit qui le souillait. Dans la seconde méthode, on traite le minium par l'acide azotique faible en excès, puis on lave le précipité par l'eau. Cette dernière est préférable en ce que, l'azotate de plomb qui se forme étant plus soluble dans l'eau que le chlorure, le lavage du précipité s'effectue beaucoup plus rapidement. Ce dernier une fois terminé, l'oxyde est desséché soit au bain-marie, soit par exposition dans le vide. Cependant avec l'acide azotique on obtient moins de bioxyde.

Le bioxyde de plomb possède une couleur brune qui lui a fait donner le nom d'*oxyde puce*. Par la calcination, il se convertit en protoxyde en dégageant de l'oxygène. Mélangé avec un sixième de son poids de soufre et broyé brusquement dans un mortier, il s'enflamme en laissant un sulfure pour résidu. Traité par l'acide chlorhydrique, il dégage du chlore et se transforme en protochlorure. Il absorbe l'acide sulfureux en formant du sulfate de plomb. On utilise cette propriété dans l'analyse d'un mélange gazeux pour en séparer cet acide. Suivant Vogel, quand on l'introduit dans du gaz acide sulfureux pur, il s'échauffe au point de devenir rouge.

Il se combine avec la potasse et la soude pour former des sels, et cette propriété l'a fait considérer par M. Fremy comme un véritable acide ; il lui donne le nom d'*acide plombique*.

Pour obtenir le plombate de potasse, M. Fremy opère de la manière suivante : Il mélange ensemble de la potasse solide et du bioxyde de plomb, qu'il humecte d'une petite quantité d'eau, puis il maintient ce mélange en fusion pendant quelque temps dans un creuset d'argent. Le bioxyde de plomb se combine à la potasse. Si l'on reprend la masse par une petite quantité d'eau et qu'on l'évapore lentement, le plombate de potasse se précipite en petits cristaux blancs, transparents, rhomboédriques.

Ce sel attire l'humidité de l'air ; il est soluble dans une eau alcaline. L'eau pure le décompose en formant du biplombate de potasse qui colore l'eau en brun, et de l'acide plombique hydraté se dépose ensuite.

Soumis à l'action d'une température élevée, le plombate de potasse se décompose en laissant dégager de l'oxygène et de la vapeur d'eau.

M. Fremy lui assigne la formule

$$PbO^2, KO, 3HO.$$

Le plombate de soude se prépare comme celui de potasse; il est moins stable encore que ce dernier.

Les plombates de chaux, de baryte et de strontiane s'obtiennent en calcinant la litharge avec l'une ou l'autre de ces bases.

Les oxydes solubles dans la potasse peuvent former avec le plombate de potasse des plombates insolubles.

La composition de l'acide plombique est exprimée par la formule

$$PbO^2.$$

MINIUM.

§ 801. Quand on soumet à l'action d'une chaleur convenablement ménagée le massicot, c'est-à-dire le protoxyde jaune pulvérulent, obtenu par l'action de l'air sur le plomb à une température peu élevée, il se transforme en une matière d'un rouge orangé qui constitue le minium. Le massicot absorbe une quantité d'oxygène d'autant plus grande, que l'opération a été plus longtemps prolongée, en même temps la coloration rouge devient plus intense. Cette oxydation s'effectue dans des fours à deux étages; dans le premier étage, où la température est la plus élevée, on opère la transformation du plomb en massicot, et ce massicot, lavé pour séparer les traces de plomb qu'il contient, est placé dans le second étage du four où, par suite de la fixation d'une nouvelle quantité d'oxygène, il se convertit en minium.

La composition du minium varie avec la quantité d'oxygène qu'on lui a fait absorber; mais lorsqu'il a absorbé de ce gaz autant qu'il en peut prendre, c'est-à-dire jusqu'à ce que la balance n'accuse plus d'augmentation sensible, on peut la représenter par

$$Pb^3O^4 = 2PbO, PbO^2.$$

C'est, comme on le voit, un composé de protoxyde et de bioxyde de plomb; en effet, si on le traite par l'acide azotique le protoxyde est dissous et il reste un résidu, qui est le bioxyde ou oxyde

puce. Le minium n'étant attaqué ni par l'acétate neutre de plomb ni par l'eau sucrée, rien n'est plus facile que de déterminer la proportion de minium pur contenu dans un minium du commerce; il suffira pour cela de faire agir une dissolution de l'un ou de l'autre de ces corps sur un poids déterminé de cette substance, en épuiser l'action, laver à l'eau pure, sécher, et déterminer enfin le poids du résidu.

M. Fremy a pu obtenir du minium par voie humide en faisant dissoudre de la litharge dans une solution concentrée de potasse caustique, et versant dans cette liqueur une dissolution d'un plombate alcalin. Il se forme un précipité jaune hydraté qui, par la dessiccation à une basse température, se transforme en minium anhydre qui est d'un très-beau rouge.

Par une première calcination du massicot à l'air, on n'opère pas sa conversion en minium; à chaque nouvelle opération le produit renferme des proportions croissantes d'oxygène, par suite leur valeur n'est pas la même. On les distingue dans les arts par les noms de *minium un feu, deux feux, etc.*

Le minium est généralement employé pour la peinture à l'huile et la fabrication du cristal.

En remplaçant la litharge par du carbonate de plomb, on obtient un minium d'une couleur plus pâle, auquel on donne le nom de *mine orange*.

SULFURE DE PLOMB.

§ 802. On connaît plusieurs combinaisons du plomb avec le soufre; la plus importante est celle qui est connue sous le nom de *sulfure de plomb*, et que les minéralogistes appellent *galène*. Sa formule PbS correspond au protoxyde de plomb PbO.

Ce sulfure se présente dans la nature sous la forme de cristaux cubiques brillants à éclat métallique, d'un gris bleuâtre.

On peut obtenir artificiellement ce sulfure en fondant ensemble du plomb avec du soufre; la combinaison s'opère avec dégagement de chaleur et de lumière. On calcine de nouveau le sulfure avec du soufre pour l'obtenir pur. Chauffé jusqu'au rouge, il fond, et, si la température est suffisamment élevée, il se sublime; par le refroidissement il se prend en une masse cristalline possédant l'aspect métallique.

On l'obtient par voie humide en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique dans la dissolution d'un sel de plomb ; il se dépose alors une substance brune qui devient noire en se rassemblant. Si la dissolution renferme une forte proportion d'acide phosphorique, il se dépose à l'état de paillettes grises douées de l'éclat métallique.

Le sulfure de plomb est très-peu soluble dans les acides chlorhydrique et sulfurique étendus. Ces acides concentrés le décomposent en dégageant de l'acide sulfhydrique, le second donne en outre de l'acide sulfureux. L'acide azotique faible le transforme entièrement en azotate de plomb avec séparation de soufre. Si l'acide azotique est très-concentré, tout le soufre passe à l'état d'acide sulfurique, et l'on obtient un dépôt de sulfate de plomb.

§ 803. Le *sous-sulfure de plomb* qui se produit dans la métallurgie du plomb, et dont nous aurons l'occasion de constater la formation en traitant cette question, se représente par la formule

$$Pb^2 S.$$

On connaît d'autres sulfures de plomb contenant une plus grande proportion de soufre, mais ils sont trop peu connus pour que nous en parlions ici.

CHLORURE DE PLOMB.

§ 804. L'acide chlorhydrique n'attaque le plomb que très-lentement et avec le concours de l'air. On l'obtient plus facilement en traitant la litharge ou le protoxyde de plomb par l'acide chlorhydrique. Si l'acide est étendu et bouillant, le chlorure se dépose par le refroidissement sous la forme de belles aiguilles satinées. Lorsqu'on verse un chlorure dans la dissolution d'un sel de plomb, on obtient un précipité blanc, composé de petits cristaux microscopiques et qui n'est autre encore que du chlorure de plomb. Enfin ce sel peut s'obtenir directement en traitant le plomb métallique par du chlore gazeux.

Le chlorure de plomb fond à la chaleur rouge ; à une température plus élevée, il se sublime. Chauffé au contact de l'air, il répand des fumées blanches, et laisse un résidu de protoxyde de plomb. Le chlorure de plomb fondu donne par le refroidissement

une masse incolore, translucide, que les anciens chimistes appelaient *plomb corné*.

Le chlorure de plomb se combine en plusieurs proportions avec le protoxyde de plomb et forme des composés qui peuvent contenir jusqu'à sept fois autant de plomb que le chlorure. On obtient ainsi des oxychlorures colorés en jaune, qui sont connus sous les noms de *jaune minéral*, *jaune de Cassel*, *jaune de Turner*.

D'après Turner, qui le premier fit connaître ces combinaisons, on prépare le composé jaune qui porte son nom en faisant fondre 10 parties de protoxyde de plomb avec 1 partie de sel ammoniac. La masse fondue et refroidie lentement forme des cristaux cubiques d'un jaune très-beau, si l'oxyde employé est bien pur. On l'obtient encore en faisant digérer 1 partie de sel marin avec 7 parties de chlorure de plomb et ajoutant un peu d'eau pour réduire le mélange à l'état pâteux. Le mélange est abandonné à lui-même pendant quelque temps, il se gonfle, et si l'on reprend le précipité blanc par l'eau pour enlever la soude qui a pris naissance et qu'on le chauffe assez pour en déterminer la fusion, il perd son eau de combinaison et prend une belle coloration jaune. Turner lui assigne la formule

$$PbCl + 7PbO.$$

IODURE DE PLOMB.

§ 805. L'iode forme avec le plomb une combinaison que l'on produit généralement quand on veut reconnaitre le plomb ou ses combinaisons. Cette réaction est caractéristique.

Cet iodure s'obtient quand on traite une dissolution d'un sel de plomb par l'iodure de potassium; il se forme un précipité jaune cristallin; si les liqueurs ont été employées bouillantes, l'iodure formé se précipite par le refroidissement sous la forme de belles écailles d'un jaune d'or.

Ce corps est très-peu soluble dans l'eau froide, il l'est beaucoup plus dans l'eau bouillante; 1 partie d'iodure de plomb se dissout, en effet, dans 194 parties d'eau bouillante, tandis qu'il exige 1235 parties d'eau froide.

Suivant Boullay, lorsqu'on fait agir un excès d'iodure alcalin sur l'iodure de plomb, il se forme un composé qui renferme 2 équivalents d'iodure alcalin pour 1 équivalent d'iodure de plomb.

SULFATE DE PLOMB.

§ 806. Le sulfate de plomb existe tout formé dans la nature, mais c'est un minéral assez rare. On le prépare par double décomposition en versant de l'acide sulfurique ou la dissolution d'un sulfate dans la dissolution d'un sel de plomb. Il se forme alors un précipité blanc très-lourd, presque entièrement insoluble dans l'eau.

Les acides n'exercent pas tous la même action sur le sulfate de plomb; l'acide sulfurique en dissout de très-petites quantités qu'il abandonne quand on vient à l'étendre d'eau. L'acide chlorhydrique le décompose en produisant du chlorure de plomb qui se dépose en paillettes cristallines; mais si l'on étend d'eau, le sulfate se régénère.

La chaleur est sans action sur le sulfate de plomb.

D'après Berthier, le sulfate de plomb est décomposé par le charbon. Les produits de la décomposition varient avec la quantité de charbon et la température employée; on obtient du sulfure de plomb, un sous-sulfure ou du plomb métallique.

Le zinc et le fer décomposent le sulfate de plomb tenu en suspension dans l'eau acidulée; il se forme du plomb métallique et des sulfates de fer ou de zinc. Le carbonate de soude le transforme également en carbonate de plomb, soit qu'on opère par voie sèche ou par voie humide.

Le sulfate de plomb se produit accidentellement en quantités considérables dans les fabriques de toiles peintes lorsqu'on fait réagir l'un sur l'autre l'acétate de plomb et le sulfate d'alumine en vue de préparer de l'acétate d'alumine.

La composition du sulfate de plomb est exprimée par la formule

$$SO^3, PbO.$$

AZOTATE DE PLOMB.

§ 807. Ce sel s'obtient en dissolvant le plomb métallique, les oxydes ou le carbonate, dans l'acide azotique en excès. La dissolution évaporée laisse déposer des cristaux octaédriques réguliers qui sont tantôt transparents, tantôt blancs et opaques, et toujours anhydres. Il se dissout dans 7 parties d'eau froide et dans une

quantité d'eau bouillante beaucoup moindre. Il est complétement insoluble dans l'alcool. Les cristaux décrépitent au feu, et si l'on élève la température, ils fondent et se décomposent ensuite en oxygène et en acide hypoazotique; il reste un résidu jaune de protoxyde de plomb. Nous avons mis à profit cette réaction § 98, pour la préparation de l'acide hypoazotique.

On obtient un sous-azotate de plomb, $2PbO\,AzO^5 + HO$, en faisant bouillir une dissolution étendue d'azotate avec du protoxyde de plomb en poudre fine ; il se précipite sous forme d'écailles fines. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide.

On connaît encore un azotate de plomb contenant une plus grande quantité d'oxyde que le précédent. Cet azotate s'obtient en traitant l'azotate de plomb par l'ammoniaque, en ayant soin de laisser un excès d'azotate. Le précipité blanc qui se forme est soluble en petite proportion dans l'eau pure, et insoluble dans l'eau contenant un sel en dissolution. Ce sel, étant chauffé, perd ses 3 équivalents d'eau et devient jaune, mais il reprend sa couleur blanche en se refroidissant. Un grand excès d'ammoniaque le décompose, en produisant du protoxyde de plomb hydraté.

La formule de ce composé se représente par

$$4PbO,\ AzO^5 + 3HO.$$

§ 808. Lorsqu'on fait digérer des lames minces de plomb avec une dissolution chaude d'azotate de plomb, la liqueur prend une teinte jaunâtre, et laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux d'un beau jaune dont la composition est exprimée par la formule

$$2PbO,\ AzO^4 + HO.$$

Une dissolution de carbonate de potasse les décompose même à froid en produisant de l'azotate et l'azotite. Les cristaux jaunes doivent être considérés, d'après cela, comme une combinaison d'azotate et d'azotite de protoxyde de plomb. La formule qui représente leur composition doit alors être écrite de la manière suivante :

$$(2PbO,\ AzO^5 + 2PbO,\ AzO^3) + 2HO.$$

Si l'on emploie un excès de plomb et que l'on fasse digérer plus longtemps les matières, on obtient des cristaux orangés dont la

composition est exprimée par la formule

$$7\,PbO,\ 2\,AzO^4 + 3\,HO.$$

Une dissolution de carbonate alcalin les décompose, comme les précédents, en azotate et azotite.

Enfin, par une ébullition prolongée avec un excès de plomb métallique, on obtient des cristaux roses qui sont un azotite quadribasique

$$AzO^3\,4\,PbO + HO.$$

Si l'on met ce sel en suspension dans l'eau, puis qu'on fasse passer à travers la liqueur un courant d'acide carbonique, il se sépare du carbonate de plomb, et la liqueur laisse déposer de l'azotite neutre

$$AzO^3,\ PbO$$

sous la forme de prismes jaunes.

PHOSPHATES DE PLOMB.

§ 809. Quand on verse goutte à goutte du phosphate de soude, $(2\,NaO + HO)\,PhO^5 + 24\,HO$, dans la dissolution bouillante du chlorure de plomb, il se forme un précipité blanc, insoluble dans l'eau. Ce précipité se dissout dans l'acide azotique. Fondu au chalumeau, il produit une masse jaune qui cristallise par le refroidissement.

On obtient un autre phosphate de plomb, $3\,PbO,\ PhO^5$, en versant une dissolution bouillante de chlorure de plomb dans une dissolution de biphosphate de soude, ou bien en traitant le phosphate précédent par l'ammoniaque. C'est un précipité blanc, insoluble dans l'eau bouillante. Ce sel, chauffé au chalumeau avec du charbon, est détruit : l'oxyde en excès est réduit, et le phosphate neutre fond en une perle incolore.

CHROMATES DE PLOMB.

§ 810. Le chromate de plomb neutre se rencontre dans le règne minéral : il est connu sous le nom de *plomb rouge;* il cristallise en prismes de couleur orangée qui, par la pulvérisation, donnent une poussière jaune. On l'obtient artificiellement en versant une dissolution d'acétate neutre de plomb dans la dissolution du chromate

de potasse neutre; il se forme un précipité jaune, dont la nuance est plus ou moins foncée, suivant que les liqueurs employées sont plus ou moins neutres. M. Liebig propose une méthode qui consiste à faire digérer ensemble, à la température de l'ébullition, du sulfate de plomb tenu en suspension dans une dissolution de chromate neutre de potasse.

Le chromate neutre de plomb est sensiblement soluble dans les acides; un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool le décompose en produisant de l'éther chlorhydrique et du chlorure de plomb. Le chromate de plomb est soluble dans la potasse caustique. Ce sel, désigné dans le commerce sous le nom de *jaune de chrome*, est employé dans la peinture. Sa composition se représente par

$$PbO, CrO^3.$$

Le chromate bibasique $2PbO, CrO^3$ se prépare par la voie sèche en projetant par petites parties, dans du nitre en fusion et dont la température est voisine du rouge, du chromate neutre de plomb. Une partie de l'acide chromique déplace l'acide azotique du nitre, et la masse devient noire. On arrête l'opération en ayant soin de conserver un excès de nitre; on décante le liquide qui surnage les cristaux, et quand le résidu est complétement froid, on le traite le plus rapidement possible par de l'eau qui dissout le nitrate et le chromate neutre de potasse qui ont pris naissance.

Le chromate de plomb bibasique préparé par ce procédé présente l'aspect d'une poudre cristalline rouge de cinabre. Il est employé en peinture et dans l'impression des toiles peintes.

ACÉTATES DE PLOMB.

§ 811. L'acétate neutre de plomb se prépare en grand en traitant la litharge par de l'acide acétique, et ayant soin d'arrêter l'opération aussitôt que la liqueur est devenue neutre; on l'évapore lentement : elle laisse alors déposer des cristaux neutres d'acétate de plomb qui ont pour formule

$$PbO, C^4H^3O^3 + 3HO.$$

Quand on veut obtenir ce sel parfaitement neutre, on opère de la manière suivante : On place des morceaux de plomb mince dans

un vase très-plat contenant du vinaigre distillé, en ayant soin qu'une partie du plomb seulement baigne dans le liquide. Le métal placé extérieurement s'oxyde aux dépens de l'air, et, lorsqu'il est devenu complétement blanc, on le fait tremper à son tour dans l'acide. On continue ainsi jusqu'à ce qu'il ne se dissolve plus d'oxyde. La liqueur évaporée laisse déposer des cristaux d'acétate de plomb d'une neutralité parfaite.

L'acétate neutre de plomb possède une saveur d'abord sucrée, puis astringente; il est soluble dans l'eau et l'alcool. La dissoltiuon de ce sel exposé à l'air, absorbe un peu d'acide carbonique, et la liqueur devient acide. Chauffé à + 57 degrés environ, il fond dans son eau de cristallisation. Exposé dans un courant d'air sec, il s'effleurit et devient alors susceptible d'absorber l'acide carbonique en perdant de l'acide acétique qui se volatilise. Placé dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, il perd son eau de cristallisation et se réduit en poudre.

Quand on fait bouillir une dissolution d'acétate neutre de plomb avec de la litharge, dans la proportion de 1 partie de litharge pour 2 d'acétate, le sel qui prend naissance se dépose en paillettes nacrées quand on l'abandonne dans un endroit frais. Ce nouveau sel, qui a pour formule

$$3\,PbO,\ 2\,C^4H^3O^3 + HO,$$

constitue l'acétate sesquibasique de plomb. Si, au lieu d'abandonner la liqueur à la cristallisation, on l'évapore jusqu'à siccité, il présente l'aspect d'une masse cristalline. D'après Woehler, on peut obtenir l'acétate basique de plomb en chauffant jusqu'à la température de 280 degrés l'acétate neutre de plomb anhydre : il se dégage de l'acide carbonique et de l'acétone, et le résidu qui reste dans le vase est de l'acétate basique de plomb.

Ce sel est très-soluble dans l'eau; sa dissolution constitue l'*extrait de Saturne* des pharmaciens.

Quand on ajoute au sel précédent une quantité d'oxyde de plomb égale à celle qu'il renferme déjà, on obtient un sel tribasique qui a pour formule

$$3\,PbO,\ C^4H^3O^3 + HO.$$

On obtient enfin une quatrième combinaison qui renferme plus d'oxyde de plomb que les précédentes, en faisant bouillir le sel

précédent ou de l'acétate neutre avec de la litharge en poudre fine, jusqu'à ce qu'il refuse d'en dissoudre. Le sel qui prend naissance se précipite par le refroidissement sous la forme d'une poudre blanche très-peu soluble dans l'eau.

Ce sel a pour formule

$$6PbO, C^4H^3O^3.$$

C'est un acétate sexbasique.

CARBONATE DE PLOMB.

§ 812. On rencontre le carbonate de plomb dans la nature; il forme des cristaux blancs transparents, isomorphes avec l'arragonite, qui sont connus sous le nom de *plomb carbonaté*. On le prépare artificiellement en faisant passer un courant d'acide carbonique dans la dissolution d'un sel basique de plomb; le sel basique est ramené à l'état de sel neutre, et l'excès d'oxyde de plomb se précipite à l'état de carbonate. On peut encore l'obtenir par double décomposition en versant un carbonate alcalin dans la dissolution d'un sel de plomb.

Ce sel se présente sous la forme d'une poudre blanche insoluble dans l'eau; il perd son acide carbonique quand on le calcine; bouilli avec une dissolution de potasse ou de soude caustique, il laisse déposer, d'après M. Calvert, des petits cristaux cubiques rouges d'oxyde de plomb.

§ 813. On prépare en grand, dans le commerce, ce carbonate de plomb, qui est connu sous le nom de *blanc de plomb*, ou *céruse*. On emploie, à cet effet, deux procédés : l'un, qui est connu sous le nom de *procédé de Clichy*, et qui consiste à décomposer l'acétate basique de plomb par l'acide carbonique; l'autre, qui a pris naissance en Hollande, et qui, pour cette raison, est connu sous le nom de *procédé hollandais*.

Dans la préparation par le procédé de Clichy, on fait arriver un courant d'acide carbonique dans une dissolution d'acétate tribasique de plomb; l'acide carbonique est fourni par un feu de charbon qui sert à chauffer la chaudière dans laquelle s'opère la transformation de l'acétate neutre en acétate basique. L'acétate basique se décompose, il se précipite du carbonate de plomb et il reste une liqueur légèrement acide contenant beaucoup d'acétate de plomb. Cette

liqueur est transformée de nouveau en acétate basique et peut servir à une autre opération. Quant au carbonate de plomb, il est lavé à grande eau, puis placé sur une aire en plâtre qui absorbe la majeure partie de ce liquide; il est ensuite séché à une basse température. Le carbonate de plomb est d'un blanc de neige. La réaction peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$C^4H^3O^3,\ 3PbO + 2CO^2 = 2CO^2,\ PbO + C^4H^3O^3,\ PbO.$$

Dans le procédé hollandais (*fig.* 193), on roule des feuilles de

Fig. 193.



plomb de 15 centimètres de hauteur sur 60 centimètres à 1 mètre de largeur; on a soin de laisser entre les feuilles un intervalle de 1 à 2 centimètres et on les place dans des pots en grès vernissés, munis, à quelques centimètres du fond, d'un rebord sur lequel on appuie le rouleau. On place au fond des pots une certaine quantité de vinaigre de mauvaise qualité; les pots sont placés l'un à côté de l'autre dans du fumier de cheval et recouverts de paille. Sous l'influence de l'air et de la chaleur développée par le fumier, le plomb s'oxyde et se transforme graduellement en sous-acétate de plomb, sur lequel agit l'acide carbonique. Au bout d'une quinzaine de jours environ, le plomb se trouve en partie transformé en carbonate que l'on détache en battant les rouleaux. La matière détachée des feuilles est amenée par le broyage à l'état d'une poudre fine et purifiée par lévigation. On la fait ensuite sécher comme dans l'autre procédé.

La céruse ainsi préparée n'est ordinairement pas blanche comme celle que fournit le procédé de Clichy; elle contient toujours une

petite quantité de sulfure de plomb, provenant du soufre de la matière organique, qui la colore en gris.

La céruse est employée pour la peinture à l'huile. On la mêle souvent avec une certaine quantité de sulfate de plomb ou de carbonates de chaux et de baryte; mais la fraude est très-facile à reconnaître en traitant la substance par de l'acide azotique affaibli qui dissout la céruse et les autres carbonates, et ne dissout pas le sulfate de plomb. En faisant passer ensuite à travers la liqueur un courant d'acide sulfhydrique, on pourra reconnaître dans la liqueur filtrée l'existence de la chaux ou de la baryte.

ALLIAGES.

§ 814. Le plomb se combine avec la plupart des métaux pour former des alliages, mais les plus importants sont ceux qui résultent de sa combinaison avec l'étain et l'antimoine.

Le plomb s'allie directement au potassium et au sodium. On peut encore obtenir ces alliages en chauffant le plomb avec des alcalis et du charbon ou bien avec du flux noir. Ces alliages décomposent l'eau.

L'alliage de plomb et d'étain à parties égales constitue la soudure des ferblantiers; celle des plombiers renferme 2 parties de plomb et 1 d'étain.

Les potiers d'étain emploient un alliage qui varie suivant l'usage auquel on destine l'objet à fabriquer. Le plus usité contient 12 à 18 pour 100 de plomb.

Si aux deux métaux précédents, le plomb et l'étain, on ajoute un troisième métal, le bismuth, on obtient un alliage qui fond à une température inférieure à 100 degrés. Cet alliage est connu sous le nom d'*alliage de Darcet;* il est formé dans la proportion de 8 parties de bismuth, de 5 de plomb et 3 d'étain. En ajoutant à l'alliage précédent un peu de mercure, on obtient un produit qui fond à une température encore bien inférieure.

Le plomb et l'antimoine peuvent former un très-grand nombre d'alliages; le plus important est employé dans la fabrication des caractères d'imprimerie. Il est formé de 78 à 80 de plomb pour 22 à 20 d'antimoine.

EXTRACTION DU PLOMB.

§ 815. On rencontre dans la nature un grand nombre de minéraux renfermant du plomb; mais les deux seuls qui soient assez abondants pour servir à son extraction et qu'on puisse considérer comme de véritables minerais de ce métal, sont le carbonate, et le sulfure qu'on désigne sous le nom de *galène*. C'est ordinairement de la galène qu'on retire le plomb consommé dans les arts. A cet effet, on peut employer deux méthodes : l'une, qui consiste à faire agir le fer sur ce sulfure; l'autre, qu'on désigne sous le nom de *méthode par réaction*, repose sur l'action réciproque de l'oxyde et du sulfate sur le sulfure.

Ces réactions peuvent se représenter à l'aide des équations suivantes :

1re *méthode :* $PbS + Fe = FeS + Pb.$
2e *méthode :* $PbS + 2PbO = 3Pb + SO^2,$
$PbS + SO^3, PbO = 2Pb + 2SO^2.$

La première méthode est surtout applicable aux minerais dont la gangue est riche en silice. Ces minerais se prêteraient, en effet, difficilement à l'emploi du procédé par réaction, car il se formerait dans ce cas un silicate qui n'exerce aucune action sur le sulfure. La fusion s'exécute dans un fourneau à cuve terminé par un creuset qui sort en partie du fourneau. Un canal de coulée débouche à la partie inférieure de ce creuset, et permet de faire écouler les produits liquides qui s'y sont accumulés dans un creuset extérieur. Par la réaction des matières mises en expérience, il se forme du plomb métallique et des sous-sulfures qu'on désigne sous le nom de *mattes*, qu'on traite ultérieurement.

Lorsque la gangue est peu siliceuse, on préfère employer la méthode par réaction. A cet effet, on grille le minerai, convenablement préparé, sur la sole d'un four à réverbère à la chaleur du rouge sombre; il se produit tout à la fois de l'acide sulfureux, qui se dégage sous forme de gaz dans l'atmosphère, et de l'oxyde et du sulfate de plomb, qui se mélangent à la galène inaltérée. Dans le but de faciliter le grillage, l'ouvrier remue constamment la masse avec un ringard, afin de renouveler les surfaces. Lorsque l'ouvrier reconnait à certains signes que la quantité de minerai

grillé est suffisante, il ferme tous les ouvreaux pour empêcher l'accès de l'air, et donne un violent coup de feu. Si le sulfate, l'oxyde et le sulfure se trouvaient dans les proportions convenables, on n'obtiendrait que du plomb, le soufre se dégageant en entier à l'état d'acide sulfureux. Mais comme il n'est pas possible de réaliser pratiquement ces conditions, il s'ensuit qu'on obtient, en même temps que du plomb métallique, un sous-sulfure Pb^2S. Ce dernier constitue un matte très-fusible qu'on soumet à son tour au même traitement pour en retirer une nouvelle quantité de plomb.

§ 816. Le sulfure de plomb, ou galène, contenant souvent une certaine proportion d'argent, on dirige le traitement du minerai de telle sorte, qu'on puisse obtenir séparément ces deux métaux.

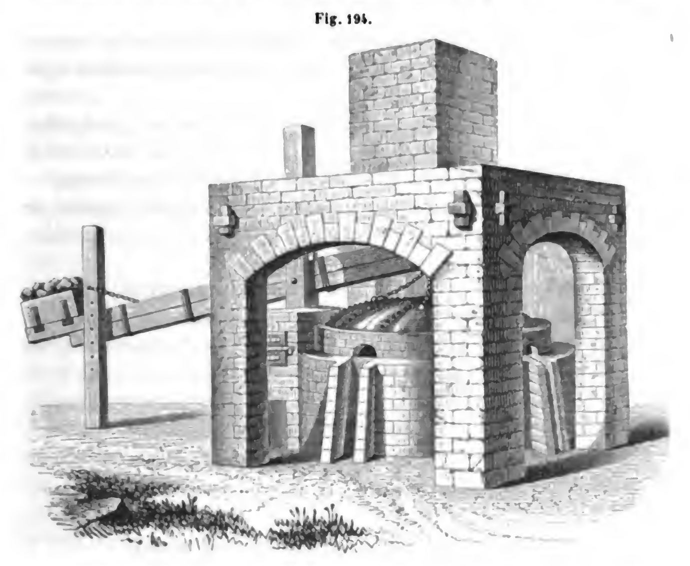
Après avoir fait subir au minerai les différents traitements nécessaires pour le transformer en plomb métallique, on part de ce métal, auquel on donne le nom de *plomb d'œuvre*, pour en séparer l'argent par le procédé de la coupellation. Ce procédé, ainsi que nous le verrons un peu plus loin en traitant de l'analyse des alliages des monnaies d'argent, est basé sur la propriété que possède le plomb de s'oxyder à l'air, tandis que l'argent, n'éprouvant aucune altération dans ces circonstances, se concentre de plus en plus dans la masse, jusqu'à rester absolument seul. Cette coupellation diffère néanmoins de celle qu'on exécute dans les laboratoires d'essais, en ce que la litharge qui se forme par l'action de l'oxygène atmosphérique, au lieu d'être éliminée par imbibition dans la coupelle, s'écoule en dehors du fourneau au fur et à mesure de sa production.

Le fourneau de coupellation (*fig.* 194) n'est autre chose qu'un fourneau à réverbère dont la sole présente la forme d'une calotte sphérique. Cette sole, qui constitue la coupelle, est formée de briques réfractaires sur lesquelles on applique des couches successives d'une substance qui doit résister, autant que possible, à l'imbibition et à l'action érosive de la litharge; à cet effet, on emploie de la marne qu'on tasse fortement avec un pilon. Un couvercle en tôle, qu'on peut manœuvrer à l'aide d'une grue, sert à former la voûte du four.

Le métal étant fondu, on fait arriver dans l'intérieur du fourneau, à l'aide de deux soufflets, une grande masse d'air qu'on

projette à la surface du bain, en même temps qu'on élève un peu

Fig. 194.



plus la température; le plomb fondu prend une forme convexe, c'est-à-dire que ses bords s'arrondissent et s'isolent du fond de la coupelle, de manière à laisser un espace vide dans lequel vient se rendre la litharge au fur et à mesure qu'elle se forme. Pour éviter que cette litharge ne vienne couvrir la surface du métal en fusion, et, par conséquent, empêcher son contact avec l'oxygène échauffé, on la fait écouler constamment; et pour cela il suffit d'entailler le fourneau dans un de ses points jusqu'au niveau du métal liquide et de l'abaisser au fur et à mesure qu'il diminue : la litharge s'écoulant par cette entaille arrive dans un emplacement disposé pour la recevoir. On continue l'opération tant qu'il se forme de la litharge, et l'argent reste seul sous la forme d'un pain plus ou moins volumineux.

Au moment où l'opération est terminée, il se manifeste un phénomène qu'on appelle l'*iris*, immédiatement suivi de l'*éclair*. Ce phénomène est dû au refroidissement subit qu'éprouve l'argent

lorsque, privé de plomb, la chaleur dégagée par la combinaison chimique vient à manquer tout à coup. D'un autre côté, la pellicule de litharge, étant très-mince, présente les différentes nuances des bulles de savon, et finit par disparaître complétement en laissant à nu la surface du métal.

Aussitôt que l'éclair est apparu, on verse sur la sole du four de l'eau chaude, puis de l'eau froide pour séparer le gâteau d'argent solidifié. Cet argent, qui contient encore une certaine quantité de plomb, $\frac{1}{10}$ environ, est connu sous le nom d'*argent de coupelle*. Pour l'obtenir dans un état de pureté plus considérable, on est obligé de le soumettre au *raffinage*.

Cette opération consiste en une seconde coupellation, qui s'effectue cette fois dans une coupelle poreuse destinée à absorber les oxydes liquides provenant de l'oxydation des métaux étrangers qui accompagnent l'argent. On active la combustion à l'aide d'un soufflet qui permet d'injecter dans le four une grande quantité d'air. Lorsqu'il ne se forme plus de taches à la surface, l'affinage peut être considéré comme terminé; l'argent retient alors au plus $\frac{1}{100}$ de métaux étrangers.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PLOMB.

§ 817. Les sels de plomb sont incolores quand ils sont neutres et combinés à un acide incolore; les sels basiques sont un peu jaunâtres. Ils ont une saveur sucrée.

Ils donnent avec la potasse et la soude un précipité blanc d'hydrate de protoxyde de plomb, soluble dans un excès du réactif.

Les carbonates alcalins donnent un précipité blanc de carbonate de plomb.

Les sulfates solubles donnent avec les sels de plomb un précipité blanc de sulfate de plomb insoluble, qu'il est impossible de confondre avec le sulfate de baryte, en ce que ce dernier n'est pas coloré en noir par l'hydrogène sulfuré.

L'acide sulfhydrique et les sulfhydrates alcalins produisent un précipité noir dans toutes les dissolutions des sels de plomb, soit basiques, neutres ou acides.

Le cyanure jaune donne un précipité blanc.

L'acide chlorhydrique ou les chlorures solubles donnent avec

une dissolution concentrée et chaude d'un sel de plomb un précipité blanc de chlorure de plomb, qui se dépose sous forme cristalline par le refroidissement de la liqueur. Les iodures agissent de la même manière, seulement le précipité cristallin qui se forme présente l'aspect de paillettes jaunes d'or.

Le zinc, le fer et l'étain précipitent le plomb de ses dissolutions à l'état métallique.

Chauffés au chalumeau avec du charbon, les sels de plomb donnent un globule de plomb métallique que l'on reconnaît à ses propriétés.

QUARANTE ET UNIÈME LEÇON.

CUIVRE.

Préparation du cuivre dans les laboratoires. — Propriétés physiques et chimiques de ce métal. — Oxydes de cuivre. — Oxydule. — Protoxyde. — Bioxyde. — Acide cuivrique. — Hydrure de cuivre. — Azoture de cuivre. — Sulfures de cuivre. — Chlorures de cuivre. — Sulfate de cuivre. — Azotate de cuivre. — Carbonate de cuivre. — Arsénite de cuivre. — Acétate de cuivre. — Alliages de cuivre. — Laitons et bronzes. — Principe métallurgique de l'extraction du cuivre. — Caractères des sels de cuivre.

CUIVRE.

§ 818. Le cuivre se rencontre tantôt à l'état natif et cristallisé en cubes ou en octaèdres, tantôt uni au soufre, à l'oxygène, à l'arsenic, etc.

Le cuivre est connu depuis la plus haute antiquité; les anciens l'employaient à la confection des armes et de divers instruments tranchants.

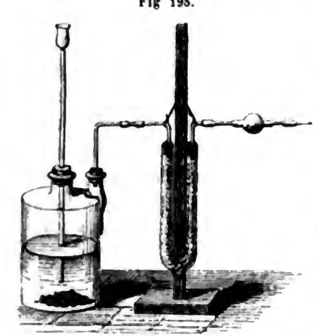
Les Grecs et les Romains l'appelèrent *cyprium*, du nom de l'île de Chypre consacrée à Vénus, d'où ils le tiraient; ce nom s'est changé, par la suite, en celui de *cuprùm*, cuivre, qu'il possède encore aujourd'hui.

Le cuivre du commerce n'est pas chimiquement pur; il contient presque toujours des traces de fer. Pour l'obtenir pur, on plonge dans la dissolution d'un sel de cuivre une lame de fer bien décapée; le cuivre se dépose sur la lame, on le sépare de la liqueur par décantation, et on le fait digérer pendant quelque temps avec de l'acide chlorhydrique, qui enlève les dernières traces de fer. Après l'avoir bien lavé, on le dessèche et on le fait fondre ensuite dans un creuset avec du borax, auquel on a ajouté un peu d'oxyde de cuivre; on obtient ainsi un culot de cuivre métallique.

On l'obtient encore parfaitement pur, en réduisant l'oxyde de

cuivre par l'hydrogène; la réduction (*fig.* 195) s'opère à une température inférieure à celle du rouge : on obtient ainsi du cuivre en poudre très-divisée.

Fig 195.



On l'obtient beaucoup plus agrégé, doué d'une belle couleur rouge et quelquefois cristallisé, par la réduction du chlorure, au moyen de l'hydrogène, à la température rouge.

§ 819. Le cuivre pur possède une couleur brun-rougeâtre clair, caractéristique. Il acquiert un très-bel éclat par le poli ; il est très-malléable : on peut le réduire en feuilles minces et l'étirer en fils très-fins. Un fil de cuivre de 2 millimètres de diamètre peut supporter un poids de 151 kilogrammes sans se rompre. Quand on laisse refroidir lentement du cuivre fondu, il cristallise sous la forme de cubes. Sa densité varie entre 8,85 pour le cuivre fondu, et 8,95 pour le cuivre forgé et laminé.

Le cuivre soumis à l'action de l'air ou de l'oxygène secs, à la température ordinaire, n'éprouve aucune modification. Si l'on élève la température jusqu'au rouge, il se recouvre d'abord d'une couche d'un rouge violacé fort riche, et finit par se transformer en une matière noire, qui n'est autre chose que du protoxyde de cuivre anhydre. L'air humide le transforme en une matière verdâtre, composée d'hydrate et de carbonate de protoxyde de cuivre ; c'est un hydrocarbonate. Tel est le phénomène que vous présentent les statues de bronze exposées à l'air dans les lieux publics.

Le cuivre décompose l'eau à une très-haute température, avec dégagement de gaz hydrogène ; bouilli avec de l'acide chlorhydrique concentré, il s'y dissout difficilement, avec dégagement d'hydrogène ; la dissolution s'opère plus rapidement si l'on fait intervenir l'oxygène. Avec l'acide sulfurique, il ne se produit rien à froid ; à chaud, il dégage de l'acide sulfureux. L'acide azotique, même étendu, l'attaque ; il se forme un azotate de cuivre, en même temps qu'il se dégage du bioxyde d'azote ; si l'opération s'exécute au milieu de l'air, ce gaz se transforme en vapeurs rutilantes.

OXYDULE DE CUIVRE.

§ 820. L'oxydule de cuivre existe tout formé dans la nature; on le rencontre sous forme de masses compactes d'un beau rouge, ou de cristaux octaédriques d'un rouge rubis, s'ils sont transparents.

On peut l'obtenir à l'aide de divers procédés, que nous allons décrire successivement. La première méthode consiste à chauffer à une très-haute température, dans un creuset de terre, un mélange d'oxyde noir de cuivre et de cuivre métallique; le mélange est disposé dans le creuset en couches très-minces et superposées; l'oxyde qui se produit alors se présente sous la forme de petites paillettes transparentes. Quand on chauffe au rouge, dans un creuset de terre, du chlorure de cuivre avec du carbonate de soude, on obtient une masse amorphe qui, reprise par l'eau pour séparer le carbonate de soude en excès, laisse déposer une poudre cristalline rouge d'oxydule de cuivre. Enfin, on l'obtient par voie humide, en dissolvant parties égales de sulfate de cuivre et de sucre de raisin, puis ajoutant à la dissolution de la potasse caustique, jusqu'à ce que le précipité qui s'était formé soit complétement redissous; la liqueur soumise à l'ébullition laisse bientôt déposer une poudre rouge cristalline, que l'on recueille sur un filtre et qu'on lave à plusieurs reprises à l'eau distillée. On peut remplacer le sulfate de cuivre par l'acétate; dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'ajouter de la potasse caustique au mélange.

L'oxydule de cuivre bien sec ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire; chauffé, il se transforme en protoxyde de cuivre.

L'oxydule de cuivre peut s'obtenir à l'état hydraté en précipitant une dissolution de sous-chlorure de cuivre par la potasse; les flocons jaunes qui se déposent absorbent très-rapidement l'oxygène de l'air. Cet oxyde, sous l'influence de la plupart des acides, se dédouble en cuivre et en protoxyde; il se dissout dans l'ammoniaque en donnant une liqueur incolore qui passe vivement au bleu dès qu'on l'expose au contact de l'air. La formule de cet hydrate est

$$4\,Cu^2O + HO.$$

L'oxydule de cuivre colore les fondants vitreux en rouge rubis.

PROTOXYDE DE CUIVRE.

§ 821. Le protoxyde de cuivre s'obtient quand on chauffe du cuivre métallique au contact de l'air ; le métal se recouvre d'une couche noire d'oxyde; si l'on détache cet oxyde, puis qu'on le soumette à une nouvelle calcination, on l'obtient parfaitement pur. On le prépare encore en décomposant, par la chaleur, de l'azotate ou de l'acétate de cuivre; dans le cas de l'azotate, il se dégage des vapeurs rutilantes; quand on emploie l'acétate, il distille de l'acide acétique : dans l'un ou l'autre cas, le résidu qui reste après la calcination, étant chauffé jusqu'au rouge sombre, donnera également du protoxyde de cuivre parfaitement pur. Cet oxyde est noir comme du charbon; chauffé à une très-haute température, il fond et acquiert une cassure cristalline. M. Becquerel l'a obtenu cristallisé en chauffant au rouge un mélange de 1 partie de protoxyde de cuivre avec 6 parties de potasse caustique très-pure; la masse refroidie très-lentement et reprise par l'eau abandonne des cristaux qui possèdent un grand éclat métallique.

On obtient un hydrate de protoxyde de cuivre, en versant goutte à goutte la dissolution d'un sel de cuivre dans de la potasse caustique; le précipité bleu-gris qui se forme s'altère rapidement à l'air; chauffé dans de l'eau jusqu'à la température de l'ébullition, il perd son eau d'hydratation, et donne du protoxyde anhydre noir. Les acides le dissolvent facilement en se colorant en bleu. L'ammoniaque le dissout également; la dissolution prend une belle coloration bleue-violacée, connue sous le nom de *bleu céleste*. D'après Berzelius, la coloration ne serait due qu'à la dissolution dans l'ammoniaque de sous-sels doubles, et il le démontre de la manière suivante : Si l'on verse de l'ammoniaque sur du protoxyde de cuivre pur, et que l'on bouche rapidement le vase qui renferme le mélange, il ne se dissout pas traces d'oxyde, et la liqueur reste incolore; mais vient-on à y ajouter une goutte de la dissolution d'un sel d'ammoniaque quelconque, la liqueur prend aussitôt une teinte bleue très-intense. Le protoxyde de cuivre hydraté a pour formule

$$CuO + HO.$$

BIOXYDE DE CUIVRE.

§ 822. Cet oxyde, découvert par M. Thenard, s'obtient en traitant l'hydrate de protoxyde de cuivre par l'eau oxygénée en excès, jusqu'à ce que la couleur bleue du protoxyde se soit changée en jaune verdâtre foncé; on le lave rapidement avec de l'eau distillée et on le dessèche dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

Cet oxyde est très-peu stable, il se décompose spontanément lorsqu'il est humide; la chaleur et les acides le détruisent; jeté sur des charbons ardents, il se décompose en produisant une petite détonation et en donnant du cuivre métallique.

§ 823. Il existe encore une quatrième combinaison que l'on obtient en chauffant au rouge un mélange de cuivre très-divisé et de nitre; mais ce composé, désigné sous le nom d'*acide cuivrique*, est tellement instable, qu'il a été impossible de l'étudier jusqu'à présent.

HYDRURE DE CUIVRE.

§ 824. M. Wurtz a démontré l'existence d'un hydrure de cuivre qu'il obtient de la manière suivante : On traite par l'acide sulfurique une dissolution de 1 partie d'hypophosphite de baryte dans l'eau; après avoir séparé le sulfate de baryte, on ajoute $0^{gr},8$ de sulfate de cuivre en dissolution concentrée. Le mélange, chauffé à une température qui ne doit pas excéder 70 degrés, prend d'abord une teinte verte, et laisse déposer des flocons jaunes qui acquièrent bientôt une couleur brune; on arrête l'opération lorsque des bulles gazeuses commencent à apparaître. Le précipité est lavé avec de l'eau chargée d'acide carbonique, recueilli sur un fitre et desséché entre des doubles de papier joseph.

L'hydrure de cuivre est une poudre d'un brun foncé se rapprochant du kermès. Exposé à l'air, il se décompose; il en est de même au contact du chlore et de l'acide chlorhydrique.

M. Wurtz lui assigne la formule

$$Cu^2H.$$

Cette composition correspond à l'oxydule Cu^2O.

AZOTURE DE CUIVRE.

§ 825. Cet azoture s'obtient lorsqu'on fait passer un courant de gaz ammoniac sec sur du protoxyde de cuivre maintenu à la température de 265 degrés ; le protoxyde se transforme en azoture en passant d'abord à l'état d'oxydule : il se dégage de l'eau et de l'azote.

Ainsi préparé, l'azoture de cuivre est rarement pur, quelle que soit la durée de l'opération ; il contient toujours un peu de protoxyde que l'on sépare en le faisant bouillir avec de l'ammoniaque. Il présente l'aspect d'une poudre brune tirant sur le vert-olive, qui devient jaune sous le brunissoir. Chauffé dans un tube de verre jusqu'à une température voisine du rouge, il se décompose en produisant une légère détonation ; il y a formation d'oxydule de cuivre et de cuivre métallique. Traité par l'acide chlorhydrique, il se décompose en produisant du chlorure de cuivre et du chlorhydrate d'ammoniaque.

Sa décomposition est exprimée par la formule

$$Cu^6 Az.$$

SULFURES DE CUIVRE.

§ 826. Le soufre forme, avec le cuivre, deux combinaisons, le sulfure Cu^2S, et le sulfure CuS, qui correspondent à l'oxydule et au protoxyde.

Le sulfure Cu^2S se forme lorsqu'on fait fondre ensemble du soufre et de la limaille de cuivre. Le métal brûle avec une vive incandescence et produit une masse d'un noir grisâtre douée de l'éclat métallique. Ce sulfure fond à une température plus basse que le cuivre métallique.

Lorsqu'on triture dans un mortier un mélange de 1 partie de soufre et 2 parties de cuivre provenant de la réduction de l'oxyde par l'hydrogène à une basse température, la combinaison s'effectue quelquefois avec une production de chaleur telle, que la masse devient rouge.

Dans la nature, on trouve quelquefois ce sulfure, soit pur, soit combiné au sulfure de fer ; il constitue, dans ce dernier cas, le minerai connu sous le nom de *pyrite de cuivre*, *cuivre panaché*.

On obtient le sulfure de cuivre CuS, en traitant un sel de protoxyde de cuivre par l'hydrogène sulfuré, le précipité noir est lavé rapidement avec de l'eau chargée d'acide sulfhydrique, puis desséché. Ce sulfure, soumis à l'action de la chaleur, se décompose en soufre et en sulfure Cu^2S.

CHLORURES DE CUIVRE.

§ 827. Le chlore forme avec le cuivre deux combinaisons qui, de même que celles produites par le soufre, correspondent à l'oxydule et au protoxyde.

§ 828. Le *chlorure de cuivre* Cu^2Cl se produit quand on ajoute au chlorure CuCl un peu d'acide chlorhydrique et qu'on le met en contact avec du cuivre à l'abri de l'air : l'eau versée dans la liqueur acide détermine un dépôt de cristaux grenus blancs, tétraédriques, de chlorure Cu^2Cl. Il se forme également, quand on chauffe fortement, du chlorure CuCl : dans ce cas, il se dégage du chlore et il reste un résidu brun qui est le chlorure de cuivre Cu^2Cl.

Ce chlorure est très-peu soluble dans l'eau, l'acide chlorhydrique concentré le dissout en donnant une liqueur brune sur laquelle l'eau réagit en produisant un précipité blanc très-pesant; il se dissout dans l'ammoniaque : la dissolution incolore exposée à l'air acquiert bientôt une coloration bleue très-intense. Cette propriété de la dissolution ammoniacale est mise à profit dans l'analyse eudiométrique pour l'absorption de l'oxygène.

§ 829. On obtient le *chlorure de cuivre* CuCl, en dissolvant le cuivre dans l'eau régale ou l'oxyde dans l'acide chlorhydrique; la dissolution verte évaporée laisse déposer des cristaux de même couleur sous la forme d'aiguilles déliées. Leur composition est représentée par la formule

$$CuCl + 2HO.$$

Ce sel est très-soluble dans l'alcool. Soumis à l'action de la chaleur, il fond dans son eau de cristallisation e donne une masse brunâtre qui reprend sa couleur primitive par son exposition à l'air humide. La dissolution alcoolique donne une flamme d'une belle couleur verte.

SULFATE DE CUIVRE.

§ 830. Le sulfate de cuivre s'obtient en traitant le cuivre métallique pur par l'acide sulfurique concentré. De l'acide sulfureux se dégage, et le sulfate de cuivre se dépose pendant la réaction sous la forme de petits cristaux légèrement colorés en vert. Ces cristaux contiennent 1 équivalent d'eau. Repris par l'eau, ils s'y dissolvent en produisant une belle coloration bleue; la dissolution, saturée et bouillante, laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux bleus contenant 5 équivalents d'eau. Ce sel s'effleurit à l'air; chauffé, il perd son eau de cristallisation et se transforme en une masse saline blanche. A une plus haute température, l'acide sulfurique se dégage. Le sulfate de cuivre est connu dans le commerce sous le nom de *vitriol bleu*.

On emploie ce sel en très-grande quantité dans la teinture. Aussi, dans le commerce, le prépare-t-on par un procédé beaucoup plus économique que nous allons décrire en quelques mots. On chauffe au rouge sombre, dans un fourneau à réverbère, le vieux cuivre en plaques minces qui provient du doublage des vaisseaux; lorsque l'on a atteint cette température, on ferme les issues du fourneau et l'on y projette du soufre. Le sulfure obtenu de la sorte est ensuite chauffé au rouge dans le même fourneau dont on rétablit les courants d'air; il se forme du sous-sulfate de cuivre. On lessive les plaques avec de l'eau contenant un peu d'acide sulfurique pour enlever le sulfate de cuivre qui adhère à leur surface, et on les soumet à une nouvelle opération jusqu'à ce que tout le cuivre soit transformé. La même liqueur sert également pour dissoudre une nouvelle quantité de sulfate, et, lorsqu'elle est suffisamment concentrée, on la soumet à l'évaporation; par le refroidissement, elle laisse déposer de beaux cristaux de sulfate neutre de cuivre.

Le sulfate neutre de cuivre étant mis en digestion avec une certaine quantité d'hydrate de protoxyde de cuivre, donne un précipité vert qui est un sous-sulfate de cuivre. Ce sel a pour formule

$$SO^3, CuO, HO + 2(CuO, HO).$$

On connaît également un sulfate tribasique dont la formule est

$$CuO, SO^3 + 3CuO.$$

Le sulfate de cuivre forme, avec la potasse, l'ammoniaque et certains autres oxydes métalliques, des sels doubles parfaitement cristallisés.

Lorsqu'on dissout à chaud du sulfate de cuivre dans l'ammoniaque, il se dépose, par le refroidissement, des cristaux d'un bleu foncé dont la composition est exprimée par la formule

$$SO^3,\ CuO + 2AzH^3 + HO.$$

Le sulfate de cuivre forme avec les sulfates alcalins des sels doubles facilement cristallisables.

AZOTATE DE CUIVRE.

§ 831. Le procédé le plus simple pour obtenir l'azotate de cuivre, consiste à traiter le métal par l'acide azotique. On obtient ainsi une liqueur bleue qui, soumise à l'évaporation, laisse déposer de beaux cristaux dont la quantité d'eau varie entre 3 et 6 équivalents, suivant la température à laquelle ils se sont produits.

L'azotate de cuivre est employé à la préparation du protoxyde de cuivre; nous avons vu, § 821, qu'en le soumettant à la calcination au rouge sombre, il laisse un résidu noir d'oxyde.

CARBONATE DE CUIVRE.

§ 832. On rencontre dans la nature, à Chessy, près de Lyon, un hydrocarbonate de cuivre dont la composition se représente par

$$2CuO,\ CO^2 + CuO,\ HO.$$

Ce carbonate est d'un beau bleu foncé; réduit en poudre, il donne une couleur d'un bleu céleste connue sous le nom de *bleu minéral*, de *bleu de montagne* ou de *cendres bleues naturelles*. On l'emploie généralement dans l'azurage du papier.

On obtient le composé $CuO,\ CO^2 + CuO,\ HO$, en traitant à une douce chaleur un sel de cuivre par un carbonate alcalin; il se dégage de l'acide carbonique, et il se précipite de petits cristaux verts qu'on lave à l'eau bouillante et qu'on sèche. Il existe aussi dans la nature un hydrocarbonate identique au précédent pour la composition. Ce dernier, qu'on désigne sous le nom de *malachite*, se présente quelquefois sous la forme de prismes rhomboïdaux

verts. Cette malachite se rencontre ordinairement sous la forme de masses compactes qui possèdent quelquefois un volume considérable; on l'emploie, dans ce cas, à la confection d'objets d'ornement qui présentent une grande valeur lorsqu'ils atteignent une certaine dimension; elle est susceptible de prendre un très-beau poli.

ARSÉNITE DE CUIVRE.

§ 833. L'arsénite de cuivre s'obtient en chauffant un mélange de carbonate de cuivre, d'eau et d'acide arsénieux; le liquide laisse déposer un sel vert-jaunâtre, qui contient un excès d'acide. On l'obtient directement en faisant une dissolution de 3 parties de carbonate de soude et 1 partie d'acide arsénieux dans 14 parties d'eau; on verse peu à peu cette dissolution dans une dissolution de 3 parties de sulfate de cuivre dans 40 parties d'eau. On obtient un beau précipité vert, dont la couleur est d'autant plus intense qu'il contient plus de base. On le lave avec de l'eau chaude, et, après l'avoir fait égoutter, on le sèche à une douce température. Il est employé dans la peinture à l'eau et à l'huile.

ACÉTATES DE CUIVRE.

§ 834. L'acétate neutre de cuivre s'obtient en dissolvant le protoxyde de cuivre hydraté dans l'acide acétique, la liqueur, évaporée jusqu'à cristallisation, laisse déposer des cristaux d'un vert foncé qui s'effleurissent à l'air; ces cristaux ont pour formule

$$CuO, C^4H^3O^3 + HO.$$

Ils sont solubles dans 5 parties d'eau bouillante, très-peu solubles dans l'alcool. Ce sel est connu dans le commerce sous le nom de *verdet*. D'après Woehler, quand on dissout le sel précédent à une douce chaleur et jusqu'à saturation dans de l'eau légèrement aiguisée d'acide acétique, et qu'on abandonne la liqueur dans un endroit frais, les cristaux qui se déposent, présentent la forme de gros rhomboèdres bleus et ont pour formule

$$CuO, C^4H^3O^3 + 5HO.$$

L'acétate de cuivre, chauffé au contact de l'air, brûle avec une belle flamme verte.

D'après Chaptal, on prépare dans le midi de la France un acétate de cuivre bibasique qui est plus généralement connu sous le nom de *vert-de-gris*, en soumettant à l'action oxydante de l'air des plaques de cuivre imbibées de vinaigre, ou mieux du marc de raisin en fermentation. Dans ce dernier cas, on place le cuivre et le marc par couches alternatives dans des pots en grès; au bout de trois semaines l'opération est suffisamment avancée, on retire les plaques pour les exposer à l'action oxydante de l'air en les mouillant de temps en temps. On obtient de la sorte une matière bleue-verdâtre qui est le vert-de-gris. Sa formule est

$$CuO, C^4H^3O^3 + CuO, HO + 5HO.$$

Quand on traite le vert-de-gris par l'eau et qu'on abandonne à une évaporation spontanée le liquide qui en résulte, les cristaux qui se déposent sur les parois du vase se représentent par la formule

$$3CuO, C^4H^3O^3.$$

L'eau retient en dissolution un mélange d'acétate neutre et d'acétate sesquibasique.

On trouve dans le commerce un sel double formé d'arsénite et d'acétate de cuivre. Ce sel possède une couleur verte fort riche; il est employé dans la peinture. On le prépare en faisant dissoudre du vert-de-gris dans une chaudière de cuivre, de manière à en former une bouillie claire; apres l'avoir filtrée à travers un tamis pour séparer les matières étrangères, on la verse par petites parties à la fois dans une dissolution bouillante de 8 à 9 parties d'acide arsénieux dans 100 parties d'eau. On a soin d'entretenir l'ébullition jusqu'à ce que la liqueur soit devenue incolore et limpide. Le précipité vert qui s'est formé est lavé, puis séché avec précaution. La composition de ce sel se représente par la formule

$$CuO, C^4H^3O^3 + 3(2CuO, AsO^3).$$

ALLIAGES.

§ 835. Le cuivre forme, avec certains métaux, des alliages qui sont de la plus haute importance dans les arts et dans l'économie domestique. Ceux qu'il forme avec le zinc et l'étain étant les plus intéressants, nous nous étendrons un peu plus sur leur fabrication et leurs applications.

ALLIAGES DE CUIVRE ET DE ZINC.

§ 836. Le zinc s'unit facilement au cuivre en plusieurs proportions, et fournit des alliages qui sont connus dans les arts sous le nom de *laiton*. Le plus commun est celui qui renferme $\frac{2}{3}$ de cuivre et $\frac{1}{3}$ de zinc. On le prépare en faisant fondre un mélange de cuivre en grenaille et de zinc cassé en petits fragments. On place dans des creusets de terre 2 parties de cuivre et 1 partie de zinc; les creusets sont disposés les uns à côté des autres dans un fourneau convenablement construit pour conduire la température à volonté. Lorsque la fusion du mélange est complète, on coule l'alliage dans des moules. Le laiton ainsi obtenu n'est pas susceptible de toute application; en effet, lorsqu'il ne contient que du cuivre et du zinc, il graisse la lime et se laisse difficilement travailler au tour. On le rend d'un travail beaucoup plus facile en y ajoutant une petite quantité de plomb et d'étain. On prépare d'autres alliages connus sous les noms de *similor*, de *chrysocalque* et de *tombac*, dans lesquels il entre des proportions plus ou moins grandes de cuivre. Ces alliages possèdent une couleur très-riche qui rappelle celle de l'or.

L'alliage des frères Keller, qui a servi à couler les statues du parc de Versailles, présente la composition suivante :

Cuivre	91
Zinc	6
Étain	2
Plomb	1
	100

Un mélange de 16 parties de cuivre, de 1 partie de zinc et 7 parties de platine, donne un laiton qui est employé avantageusement pour ornement, en raison de la ressemblance très-grande qu'il possède avec l'or. Cet alliage est très-malléable; l'acide azotique ne l'attaque pas à la température ordinaire.

Les alliages de cuivre et de zinc renfermant un métal volatil s'altèrent profondément lorsqu'on les porte à une température élevée.

ALLIAGES DE CUIVRE ET D'ÉTAIN.

§ 837. Les alliages de cuivre et d'étain sont très-nombreux ; ils diffèrent beaucoup entre eux par leur aspect et leurs propriétés physiques. Avant que l'acier fût connu, les anciens se servaient de ces alliages pour la fabrication de leurs armes.

Le mélange des deux métaux s'effectue très-difficilement, bien que l'étain ne soit pas volatil comme le zinc ; mais sa densité et son point de fusion différant notablement de la densité et du point de fusion du cuivre, il s'ensuit que les deux métaux ont une grande tendance à se désunir. En effet, si on l'abandonne à un refroidissement lent, la majeure partie de l'étain se sépare par liquation ; résultat facile à constater quand on brise le champignon qui se forme dans la fonte des canons : celui-ci présente une cassure plus blanche, dans laquelle on remarque de l'étain. Ces champignons contiennent, en effet, 20 à 22 pour 100 d'étain, alors que l'alliage normal n'en renferme que 10.

C'est pour cette raison qu'on laisse au-dessus de la bouche du canon un prolongement assez long de la pièce, auquel on donne le nom de *masselotte*. Cette partie a pour but, non-seulement d'exercer une pression hydrostatique considérable, mais encore de compenser le retrait que subit le métal par le refroidissement et par la perte des matières qui se séparent par l'effet de la liquation.

Les alliages de cuivre et d'étain sont connus sous les noms de *bronze* ou *airain*, *métal des canons*, *métal des cloches*, *métal des miroirs de télescopes*, etc., etc. La composition de ces alliages est exposée dans le tableau qui suit :

	Cuivre.	Étain.	Zinc.
Bronze des canons....	90	10	»
Métal des cloches.....	78,00	22,00	»
Métal des cymbales et des tam-tams	80,00	20,00	»
Métal des miroirs de télescope............	67,00	33,00	»
Bronze des médailles..	95,00	5,00	quelques millièmes.

L'alliage employé aujourd'hui en France à la fabrication de la

monnaie de billon renferme :

Cuivre	95
Étain	4
Zinc	[illegible]
	100

Ces alliages présentent une propriété fort curieuse, précisément inverse de celle de l'acier. En effet, ils sont durs et cassants quand ils sont refroidis lentement; refroidis brusquement en les plongeant dans l'eau froide, ils deviennent, au contraire, très-malléables. On voit qu'ici l'effet de la trempe est tout à fait opposé à celui qu'il exerce sur l'acier. C'est grâce à cette propriété, découverte par M. d'Arcet, qu'on a pu fabriquer des tam-tams exactement semblables à ceux qu'on tire de la Chine et de l'Inde.

EXTRACTION DU CUIVRE.

§ 838. Le cuivre se rencontre dans la nature :

1°. A l'état natif;

2°. A l'état d'oxydule;

3°. A l'état de carbonate de protoxyde de cuivre;

4°. A l'état de sulfure simple;

5°. A l'état de pyrites, composés de sulfure de cuivre et de sulfure de fer, renfermant quelquefois en outre des sulfures de plomb, d'antimoine et d'argent.

Le cuivre natif est trop rare pour qu'on puisse songer à l'exploiter.

L'oxydule et le carbonate qui forment dans certaines localités des amas considérables, notamment au Pérou, au Chili, dans les monts Ourals, constituent un minerai très-précieux dont le traitement métallurgique est des plus simples. Il suffit en effet de les fondre avec du charbon dans des fourneaux à cuve pour obtenir du cuivre brut qu'on débarrasse facilement des produits étrangers par l'opération du raffinage.

Le traitement du sulfure simple ne présente non plus aucune difficulté; il suffit de le soumettre au grillage, opération dont le but est de transformer le soufre en acide sulfureux et de ramener le cuivre à l'état d'oxyde. En réduisant ce dernier par le charbon

sous l'influence d'une haute température, comme dans le procédé précédent, on en isole facilement le métal.

Les pyrites cuivreuses exigent un traitement beaucoup plus compliqué. Le but de l'opération est d'éliminer successivement le soufre et le fer et d'en retirer du cuivre pur. On se fonde à cet effet sur les observations suivantes. L'affinité du cuivre pour le soufre est supérieure à celle du fer, mais, d'une autre part, l'affinité du fer pour l'oxygène est supérieure à celle du cuivre, surtout en présence de matières siliceuses. Si donc on grille la pyrite, ses trois éléments, cuivre, fer et soufre s'unissent en partie à l'oxygène atmosphérique, et l'on obtient de l'acide sulfureux qui se dégage à l'état gazeux et des oxydes de fer et de cuivre. Si l'on ajoute au produit de ce grillage des matières siliceuses et qu'on soumette ce mélange à l'action d'une température très-élevée, l'oxyde de cuivre qui s'est formé, réagissant sur la portion de sulfure de fer inattaqué, régénérera du sulfure de cuivre en produisant une quantité proportionnelle d'oxyde de fer, qui s'unira de même que celui qui provient du grillage à la silice. Il se forme de cette façon une scorie qui renferme la plus grande partie du fer de la pyrite, et l'on obtient en même temps un sulfure qui contient la presque totalité du cuivre et des proportions beaucoup moindres de soufre et de fer. On donne à ce produit le nom de *matte* cuivreuse. Cette matte constitue donc un véritable minerai plus riche en cuivre que le minerai primitif; on la grille, puis on la fond avec des scories riches en silice : on obtient de la sorte une nouvelle scorie renfermant une portion du fer de la première matte et une seconde matte cuivreuse plus riche en cuivre que la première. On répète successivement ces grillages et ces fondages, jusqu'à ce qu'on obtienne finalement du cuivre impur, auquel on donne le nom de *cuivre noir*.

Ce dernier, qui renferme environ 94 à 95 pour 100 de cuivre, est soumis à l'opération du raffinage dans un petit foyer qui se compose d'un creuset hémisphérique dont les parois intérieures sont recouvertes d'une brasque formée d'argile et de charbon. Lorsque le cuivre noir est en pleine fusion, on projette de l'air à sa surface au moyen d'un soufflet; un trou de coulée permet aux scories de s'écouler pendant l'opération. Il se dégage de l'acide sulfureux accompagné quelquefois de vapeurs blanches d'oxyde

d'antimoine : les premières scories présentent une couleur verdâtre due à la présence du fer; les suivantes sont colorées en rouge foncé et très-riches en oxyde de cuivre. Lorsque l'ouvrier reconnaît que l'affinage est terminé, il arrête le vent, jette de l'eau à la surface du bain, puis avec un ringard il enlève les scories qui surnagent le métal; lorsque la surface est bien nette, il y projette une petite quantité d'eau qui solidifie un disque de cuivre qu'il enlève; il recommence plusieurs fois de suite cette manœuvre jusqu'à ce qu'il ait enlevé complétement le métal. On obtient ainsi des disques d'apparence bulleuse, présentant une couleur d'un rouge violacé très-riche, qu'on désigne dans le commerce sous le nom de *rosettes*.

Ce cuivre, qui retient en dissolution de l'oxydule, présente très-peu de malléabilité et en cela se comporte comme les métaux qui sont imbibés de leur oxyde. Pour lui restituer cette malléabilité et le rendre propre aux différents usages auxquels on le destine, il faut le soumettre à une nouvelle opération qui demande beaucoup de pratique de la part de l'ouvrier. Cette opération s'exécute dans des ateliers spéciaux. On refond les rosettes dans un petit foyer, puis, lorsque le métal est devenu liquide, on le recouvre de petits charbons; de cette façon l'oxydule se réduit progressivement, et le métal reprend en même temps de la malléabilité. On agite quelquefois le cuivre en fusion avec des ringards de bois vert; la matière organique, en se carbonisant, laisse dégager des gaz formés d'hydrogène et de carbone, qui, traversant la masse, réduisent l'oxyde de cuivre tout en agitant le liquide, et en mêlant bien intimement toutes ses parties. Il faut agir avec de grandes précautions, sans quoi le métal se carburerait et redeviendrait cassant. Pour saisir le moment exact où l'affinage est terminé, l'ouvrier plonge une tige de fer dans le bain et en retire un petit dé d'épreuve qu'il soumet au martelage. Dès que le métal présente les qualités convenables, il arrête l'opération. On le coule alors dans des moules qui lui donnent les formes qu'exige le commerce.

Lorsque le minerai de cuivre est argentifère, le cuivre noir obtenu renferme l'argent qui y est contenu; on peut l'en retirer par un procédé fort simple, qu'on désigne sous le nom de *liquation*. Cette méthode consiste à combiner le cuivre argentifère

avec une quantité convenable de plomb et à refroidir brusquement l'alliage sous la forme de disque; de cette façon, les métaux restent intimement mélangés. Si maintenant on réchauffe progressivement l'alliage solide ou qu'on laisse refroidir lentement l'alliage fondu, les deux métaux se séparent, le plomb s'écoule, entraînant avec lui la totalité de l'argent, tandis qu'il reste une carcasse de cuivre qu'on soumet au ressuage et qu'on affine ensuite. Quant au plomb, on le soumet à la coupellation pour en retirer l'argent.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE CUIVRE.

§ 839. Les dissolutions des sels de protoxyde de cuivre sont bleues, celles d'oxydules sont incolores et passent au bleu par leur exposition à l'air; elles donnent avec les réactifs les caractères suivants :

Dans les sels d'oxydule, la potasse et la soude donnent un précipité jaune-orangé; avec les sels de protoxyde, le précipité présente une couleur d'un bleu gris qui passe au brun par l'ébullition de la liqueur. Lorsque la dissolution de potasse est très-concentrée, le précipité bleu se redissout dans un excès du réactif et donne une liqueur colorée en bleu.

Avec les sels d'oxydule, l'ammoniaque donne un précipité jaune-orange qui se dissout dans un excès du réactif, en donnant une liqueur incolore; celle-ci bleuit promptement à l'air. Dans les sels de protoxyde, l'ammoniaque donne un précipité qu'un excès de réactif redissout en donnant une liqueur d'un bleu violacé très-riche.

Dans les sels d'oxydule ou de protoxyde, l'acide sulfhydrique et les hydrosulfates donnent des précipités noirs insolubles dans un excès de réactif.

Dans les sels de protoxyde, le prussiate jaune donne un précipité brun-marron tout à fait caractéristique.

Quand le précipité se produit dans des liqueurs très-étendues, il prend une nuance pourprée. On peut, à l'aide de ce réactif, constater la présence de très-petites quantités de cuivre dans des liqueurs même très-étendues.

Le fer et le zinc précipitent le cuivre à l'état métallique d'une dissolution d'un sel de protoxyde.

Au chalumeau, les sels de cuivre donnent dans la flamme intérieure, avec le carbonate de soude et le charbon, des grains de cuivre métallique. Avec le borax, ils donnent une perle verte dans la flamme extérieure et rouge dans la flamme intérieure.

QUARANTE-DEUXIÈME LEÇON.

MERCURE.

Propriétés générales du mercure. — Purification. — Oxydes de mercure. — Oxydule. — Protoxyde. — Sulfures de mercure. — Chlorures, calomel, sublimé corrosif. — Bromures et iodures de mercure. — Cyanure de mercure. — Azoture de mercure. — Sels d'oxydule de mercure. — Sulfates. — Azotates. — Sels de protoxyde de mercure — Sulfates. — Azotates. — Chromate. — Fulminate. — Amalgames. — Amalgame d'étain, tain de glaces. — Caractères des sels d'oxydule et de protoxyde de mercure. — Extraction du mercure.

MERCURE.

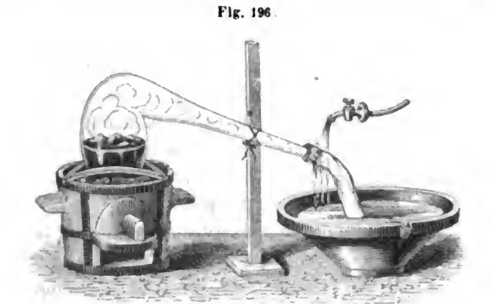
§ 840. Le mercure se rencontre dans la nature à l'état libre; il existe quelquefois à l'état de chlorure, mais on le trouve le plus communément à l'état de sulfure, qui est connu des minéralogistes sous le nom de *cinabre*.

Tel qu'il existe dans le commerce, le mercure est presque pur; il ne contient que quelques métaux étrangers, dont on le sépare soit par la distillation, soit en le faisant digérer avec de l'acide azotique affaibli.

La distillation s'effectue de la manière suivante : Se propose-t-on de distiller de faibles quantités de mercure, on introduit ce métal dans une petite cornue de verre au col de laquelle on adapte un nouet (*fig.* 196) qui plonge dans l'eau d'une terrine; le métal étant convenablement chauffé se volatilise et se condense complétement au fond de la terrine. Si l'on veut, au contraire, distiller des quantités de mercure un peu notables, on prend une de ces bouteilles en fer forgé, qui servent au transport du mercure; on adapte à l'orifice de cette bouteille un canon de fusil recourbé qu'on y fixe à l'aide d'un pas de vis; à l'autre extrémité du canon de fusil on attache un linge, roulé deux ou trois fois sur lui-même, appelé *nouet*, et plongeant en partie dans une terrine pleine d'eau. La

bouteille étant à moitié remplie de mercure, on élève la tempé-

Fig. 196.



rature jusqu'à ce que le métal distille; on a soin de faire tomber en même temps un filet d'eau froide sur le nouet, afin de mieux condenser la vapeur mercurielle. La distillation s'opère presque toujours par soubresauts, d'où il suit qu'une partie du métal peut être amenée par projection dans le récipient; aussi le mercure distillé n'est-il pas suffisamment pur : d'autre part, des traces de métaux qui accompagnent le mercure peuvent être entraînées à la distillation; cette cause d'impureté vient encore se joindre à la première. Pour obtenir du mercure pur, il est alors nécessaire d'employer un procédé fort simple qui consiste à le traiter par l'acide azotique.

A cet effet, on chauffe le métal avec de l'acide à une température de 50 à 60 degrés environ, en ayant soin de remuer constamment, afin de mettre successivement toutes ses parties en contact avec l'acide; il se forme bientôt une croûte cristalline qui recouvre la surface du mercure. Ces cristaux, qui consistent principalement en azotate de mercure, contiennent en outre les sels formés par les métaux étrangers; il suffit donc, pour purifier le mercure, de le séparer de la croûte cristalline et de le laver à plusieurs reprises avec de l'eau. S'il n'est pas suffisamment pur par cette première opération, on peut la répéter autant de fois qu'il est nécessaire.

L'acide chlorhydrique, le bichlorure de mercure et le perchlorure de fer, exercent la même action que l'acide azotique.

Le mercure est-il simplement sali par de petites quantités d'oxyde.

il suffit de l'agiter à plusieurs reprises avec de l'acide sulfurique de manière à le diviser le plus possible. Après quelques jours de contact on enlève l'acide, puis on le lave à grande eau.

§ 841. A l'état de pureté, le mercure est un métal liquide à la température ordinaire ; à — 40 degrés, il se solidifie en une masse blanche semblable à l'argent ; il est très-malléable et peut, ainsi que le plomb, s'aplatir sous le marteau ; sa cassure est cristalline ; ses cristaux affectent la forme d'octaèdres réguliers. Ce métal conduit très-bien la chaleur et l'électricité.

D'après M. Regnault, la densité du mercure, à la température de 0 degré, est de 13,59 ; solide, elle est de 14,4 ; il bout à 350 degrés, et la densité de sa vapeur est de 6,976. Quoique le point d'ébullition du mercure soit très-élevé, il émet cependant des vapeurs à des températures beaucoup plus basses. Quand on introduit, en effet, du mercure dans un flacon dont la température est maintenue entre 20 et 25 degrés, et au goulot duquel on a suspendu une lame d'or, on remarque que ce métal se recouvre d'une couche d'amalgame ; à la température de 0 degré, la tension de vapeur est beaucoup moins forte, et l'on observe que, si la feuille d'or, placée dans les mêmes conditions que ci-dessus, se recouvre aussi d'amalgame, ce n'est que dans la partie inférieure qui se trouve très-rapprochée du mercure. La vapeur mercurielle ne semble donc pas obéir à la loi de diffusion des gaz. Si l'on chauffe un mélange de mercure et d'eau jusqu'à la température de l'ébullition, la vapeur qui passe à la distillation entraîne une assez grande quantité de mercure.

Lorsqu'on agite une petite quantité de mercure pur sur le fond d'une assiette de porcelaine, il se divise en une foule de petits globules arrondis ; pour peu qu'il contienne des traces de métaux étrangers, il perd cette forme, s'y attache et tend à s'allonger en prenant l'apparence de larmes ; on dit alors qu'il *fait la queue*.

Agité avec certaines dissolutions métalliques, le mercure se divise enune infinité de petits globules qui ne se réunissent que très-difficilement.

L'oxygène, à la température ordinaire, agit à la longue sur le mercure et le transforme en oxyde ; à la température de l'ébullition, la transformation s'opère plus promptement, il se change alors en oxyde rouge. Le chlore attaque de même le mercure à

froid; l'altération est plus rapide à la température de l'ébullition: le mercure brûle alors avec une véritable flamme. Les acides chlorhydrique concentré et sulfurique étendu sont sans action sensible; l'acide sulfurique concentré est décomposé à chaud en acide sulfureux, en même temps qu'il se forme du sulfate de mercure. Nous avons mis à profit cette réaction, § 166, pour la préparation de l'acide sulfureux. L'acide azotique l'attaque même à froid.

OXYDULE DE MERCURE.

§ 842. Cet oxydule s'obtient en versant goutte à goutte dans de la potasse caustique une dissolution récemment préparée d'azotate d'oxydule de mercure, jusqu'à ce que la liqueur qui surnage ait une réaction acide; il se forme un précipité vert-noirâtre foncé qu'on lave à l'eau tiède et que l'on dessèche à une douce chaleur. On l'obtient encore en remplaçant la potasse caustique par une dissolution de 1 partie d'ammoniaque et 12 parties d'alcool. L'oxydule obtenu par ces deux procédés est pur; seulement, celui qui a été préparé par la potasse est d'un noir verdâtre, tandis que l'autre est d'un noir très-pur.

Cet oxyde est très-instable et ne peut être conservé qu'à l'abri de la lumière; lorsqu'on l'expose à la radiation solaire ou à une température de 100 degrés, il se décompose rapidement en protoxyde de mercure et en mercure métallique. Il se décompose même spontanément à la température ordinaire et à la lumière diffuse. La composition de cet oxyde est exprimée par la formule

$$Hg^2O.$$

PROTOXYDE DE MERCURE.

§ 843. On l'obtient en soumettant le mercure à une température élevée à l'action de l'air atmosphérique, ainsi que nous l'avons constaté en rendant compte de l'expérience de Lavoisier sur la constitution de l'air atmosphérique (§ 77). Ce procédé donne du protoxyde de mercure très-pur; mais on ne l'obtient qu'en très-petite quantité. On préfère le préparer en décomposant l'azotate de protoxyde de mercure à une chaleur bien ménagée, dans un creuset de terre, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs nitreuses. On peut l'obtenir encore en décomposant par la potasse

ou la soude en excès, une dissolution d'azotate ou de protochlorure de mercure. Préparé par l'action directe de l'air, il a l'apparence de la brique pilée. Celui qu'on obtient par la décomposition de l'azotate, présente l'aspect d'une poudre rouge; lorsqu'au contraire il s'est formé par précipitation, il est jaune-orangé. Dans l'un ou l'autre cas, il est anhydre; mais il diffère cependant par quelques propriétés. En effet, l'oxyde jaune obtenu par précipitation est plus facilement attaqué par le chlore; l'acide oxalique le dissout instantanément, même à froid, tandis que l'oxyde rouge ne se dissout que très-difficilement à chaud. Traité par une dissolution alcoolique de protochlorure de mercure, il se convertit en oxychlorure noir dès qu'on chauffe légèrement; l'oxyde rouge ne change pas d'aspect dans cette circonstance.

Chauffé au contact de l'air, le protoxyde de mercure se décompose en oxygène et en mercure métallique.

Le protoxyde de mercure se combine avec l'ammoniaque; le composé qui résulte de ce contact joue le rôle d'une base assez énergique susceptible de s'unir avec les acides et de les neutraliser complétement. On assigne à ce composé la formule

$$3\,HgO,\ HgAzH^2 + 3\,HO.$$

C'est l'hydrate d'une base pouvant saturer un équivalent d'acide pour former des sels très-nettement cristallisés.

Ce composé s'obtient en traitant indifféremment l'oxyde rouge ou l'oxyde jaune de mercure par l'ammoniaque caustique concentrée; il se forme une poudre jaune qu'on lave rapidement et que l'on sèche au-dessus de l'acide sulfurique. Placé dans le vide à côté d'une capsule renfermant de l'acide sulfurique, il perd 2 équivalents d'eau et devient brun; chauffé de 100 à 130 degrés, il perd son troisième équivalent et possède alors la formule

$$3\,HgO,\ HgAzH^2.$$

Il peut également former avec le chlore et l'iode des combinaisons parfaitement définies.

Nous formulerons ici les composés les plus importants formés par cette base.

Base anhydre......	$3\,HgO,\ HgAzH^2$,
Base hydratée.....	$3\,HgO,\ HgAzH^2 + 3\,HO$,

Sulfate...........	$(3HgO, HgAzH^2), SO^3$,
Carbonate sec.....	$(3HgO, HgAzH^2), CO^2$,
Carbonate hydraté.	$(3HgO, HgAzH^2), CO^2+HO$,
Oxalate...........	$(3HgO, HgAzH^2), C^2O^3$,
Azotate...........	$(3HgO, HgAzH^2), AzO^5+HO$.

La composition du protoxyde de mercure est exprimée par la formule

$$HgO.$$

COMBINAISONS DU MERCURE AVEC LE SOUFRE.

§ 844. Le soufre forme avec le mercure deux combinaisons qui correspondent aux oxydes.

§ 845. La première combinaison, Hg^2S, qui correspond à l'oxydule Hg^2O, s'obtient en versant goutte à goutte de l'acide sulfhydrique dans une dissolution d'un sel d'oxydule de mercure; le précipité noir qui se forme est lavé à l'eau froide et desséché à la température ordinaire au-dessus de l'acide sulfurique.

Ce sulfure, soumis à l'action d'une douce chaleur, se décompose à la manière de l'oxydule en protosulfure et en mercure métallique.

§ 846. La seconde combinaison, qui correspond à l'oxyde HgO, et qui porte le nom de *protosulfure de mercure*, s'obtient en faisant passer jusqu'à refus un courant d'acide sulfhydrique dans un sel de protoxyde de mercure; il se forme d'abord un précipité blanc qui n'est autre chose qu'une combinaison du sel sur lequel on opère et du sulfure qui a pris naissance; ce précipité ne tarde pas lui-même à se décomposer, et l'on obtient finalement du sulfure noir. Ce sulfure est noir, pulvérulent; soumis à l'action de l'acide azotique, il se décompose en azotate de mercure, et du soufre se dépose. Chauffé dans une cornue, il se sublime sans avoir subi la moindre altération, et le produit qui s'est condensé présente l'aspect d'une masse fibreuse, cristalline, d'un violet intense, et qui est connue sous le nom de *cinabre*. On peut encore l'obtenir en faisant fondre 1 partie de soufre et y ajoutant 6 parties de mercure; on remue constamment le mélange, et bientôt la combinaison s'effectue avec dégagement de chaleur et de lumière. On réduit la masse en poudre fine et on la soumet à une chaleur bien ménagée pour volatiliser le soufre en excès, après quoi on la sublime

dans un matras. Plus la quantité de sulfure à sublimer est considérable, plus la teinte du cinabre approche du rouge, et, par conséquent, plus il est recherché.

Le cinabre existe tout formé dans la nature; on le rencontre sous la forme de masses compactes d'un rouge violet foncé.

Dans l'industrie, on prépare par voie humide un sulfure de mercure connu sous le nom de *vermillon*. A cet effet, on prend 300 parties de mercure pur, 114 parties de soufre, et une dissolution de 75 parties de potasse caustique dans 450 parties d'eau ; on broie pendant environ trois heures, et quelquefois, plus le mercure et le soufre pour activer la sulfuration ; on verse ensuite la dissolution de potasse sur la matière noire qui s'est formée, et l'on élève la température jusqu'à 45 degrés, en ayant soin de remuer continuellement. Au bout d'un certain temps, la matière commence à se colorer en rouge brun ; à partir de ce moment, il faut la surveiller, car la couleur tend à devenir plus franche dans un temps très-court. On lave ensuite le vermillon avec beaucoup de soin par suspension et décantation, et le précipité est alors d'un rouge très-vif.

Comme nous l'avons vu plus haut, le cinabre peut être chauffé à l'abri de l'air sans éprouver de décomposition : il se sublime ; lorsqu'au contraire on le chauffe au contact de l'air, il est décomposé en mercure métallique et en acide sulfureux. L'hydrogène, le charbon et la plupart des métaux le décomposent. Les acides sulfurique, azotique et chlorhydrique sont sans action sur lui ; l'eau régale le dissout avec la plus grande facilité.

Le vermillon est employé dans la peinture à l'huile.

COMBINAISONS DU MERCURE AVEC LE CHLORE.

§ 847. On connaît aussi deux combinaisons de mercure avec le chlore : le sous-chlorure Hg^2Cl et le protochlorure $HgCl$.

Le *sous-chlorure*, que l'on appelle le plus ordinairement *mercure doux*, *calomel*, se prépare en versant de l'azotate d'oxydule de mercure dans une dissolution de sel marin aiguisée d'acide chlorhydrique ; il se forme un précipité blanc qu'on fait digérer pendant quelque temps avec la liqueur surnageante et qu'on lave ensuite à l'eau bouillante. On l'obtient encore en broyant avec

soin 4 parties de protochlorure de mercure et 3 parties de mercure métallique; on ajoute au mélange, pendant la trituration, un peu d'alcool qui empêche le protochlorure de se soulever en poussière, on introduit ensuite le mélange dans une grande fiole de verre à fond plat (*fig.* 197) que l'on chauffe au bain de sable. Le sous-chlorure se sublime et vient se fixer sur la partie du ballon qui n'est pas enfouie dans le sable. Enfin on peut l'obtenir en chauffant dans une fiole à fond plat comme précédemment un mélange de sulfate d'oxydule et de sel marin; la réaction s'explique au moyen de l'équation

Fig. 197.



$$SO^3, Hg^2O + NaCl = SO^3, NaO + Hg^2Cl.$$

Il est important que le sulfate d'oxydule ne contienne pas de sulfate de protoxyde, sans quoi le calomel renfermerait du protochlorure.

En pharmacie, pour obtenir le sous-chlorure en poudre impalpable, on fait rendre la vapeur de ce produit dans un espace où l'on fait arriver en même temps de la vapeur d'eau; le sous-chlorure se dépose en poudre fine, et le protochlorure qui pourrait s'y trouver mêlé se dissout dans l'eau; le calomel est lavé à plusieurs reprises jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient pas troublées par la potasse ni par l'hydrogène sulfuré. Le chlorure ainsi préparé porte le nom de *calomel à la vapeur*.

Le sous-chlorure sublimé en masses épaisses affecte la forme de prismes carrés terminés par des sommets à quatre faces. La lumière solaire le noircit; broyé dans l'obscurité, il répand une lueur semblable à celle du sucre. La densité du sous-chlorure est de 6,5. Il est très-peu soluble dans l'eau; une dissolution de 1 partie d'acide chlorhydrique dans 250000 parties d'eau, donne encore un précipité dans un sel d'oxydule de mercure. Soumis à l'action de l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, il se décompose en protochlorure et en mercure métallique. Il se combine à l'ammoniaque gazeuse, en formant un produit dont la composition est exprimée par la formule

$$Hg^2Cl + AzH^3.$$

En faisant réagir de l'ammoniaque liquide, il se forme une poudre grise dont la composition se représente par

$$Hg^2Cl + HgAzH^2.$$

Il forme avec le chlorure d'étain un sel d'une composition bien définie

$$Hg^2Cl + SnCl.$$

§ 848. Le *protochlorure de mercure* HgCl, connu généralement sous le nom de *sublimé corrosif*, peut s'obtenir par différents procédés.

En versant de l'acide chlorhydrique concentré dans une liqueur également concentrée et bouillante d'azotate de protoxyde de mercure, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, ajoutant de l'acide chlorhydrique en quantité égale à celle qui a servi à faire la précipitation et faisant bouillir, le précipité se redissout, et, par le refroidissement, il se précipite en beaux cristaux.

On l'obtient également en traitant directement par l'acide chlorhydrique le protoxyde de mercure, sous l'influence de l'alcool qui dissout le chlorure formé; ce procédé étant assez dispendieux, on préfère préparer ce chlorure en opérant de la manière suivante. On fait un mélange intime de parties égales de sulfate de protoxyde de mercure et de sel marin qu'on introduit dans une fiole à fond plat chauffée sur un bain de sable; le protochlorure se sublime et vient se condenser sur les parties froides de la fiole, et il reste au fond de la fiole un résidu qui est du sulfate de soude. La réaction s'explique, comme pour le sous-chlorure, au moyen de l'équation

$$SO^3, HgO + NaCl = SO^3NaO + HgCl.$$

Le chlorure obtenu par ce dernier procédé possède un aspect cristallin. Il est inaltérable à l'air. Sa densité est 6,5. Il entre en fusion à la température de 262 degrés, et bout vers 295 degrés. Sa vapeur est incolore et possède une densité de 9,42.

Il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; 100 parties d'eau dissolvent 5,73 de chlorure de mercure à la température de 0 degré, et 54 parties à 100 degrés. L'alcool en dissout 2 $\frac{1}{2}$ parties à la température ordinaire de l'atmosphère; il se dissout dans 3 parties d'éther. L'éther l'enlève aux dissolutions aqueuses; on met à

profit cette propriété dans les expertises de médecine légale pour déterminer la présence de ce sel.

L'acide sulfurique est sans action sur le protochlorure de mercure; l'acide azotique le dissout plus facilement que l'eau, et la dissolution évaporée laisse déposer le sel sans avoir subi d'altération. L'acide chlorhydrique bouillant en dissout de très-grandes quantités, et la liqueur se prend par le refroidissement en une masse cristalline d'aspect nacré, qui perd à l'air son eau d'hydratation et s'effleurit.

Une dissolution de protochlorure de mercure renfermant des matières organiques, de la gomme, de l'alcool ou une huile essentielle, se décompose quand on l'expose au contact prolongé des rayons solaires; elle passe à l'état de sous-chlorure.

Le protochlorure possède des propriétés toxiques très-énergiques. Il est cependant quelquefois employé en médecine. Sa principale application consiste dans son emploi pour la conservation des matières animales, et principalement pour les objets d'histoire naturelle et les préparations anatomiques. On l'emploie aussi pour préserver les bois de l'invasion des vers.

On connaît des combinaisons d'oxyde et de chlorure de mercure qui se forment quand on verse dans une dissolution de sublimé corrosif, des alcalis caustiques ou des carbonates alcalins; il se forme des précipités dont la composition varie avec la manière d'opérer et les quantités de matières employées. Ces combinaisons, qui présentent tantôt une couleur grise, tantôt une couleur rouge ou violette, sont des oxychlorures qui ont pour formule

$$2\,HgO, HgCl, \quad 3\,HgO, HCl, \quad 4\,HgO, HgCl.$$

Lorsqu'on verse de l'ammoniaque dans une dissolution de sublimé corrosif, il se forme un précipité blanc dont la composition est très-variable. Si l'on fait l'inverse, le précipité qu'on obtient présente une composition constante; il a reçu le nom de *chloramidure de mercure :* il a pour formule

$$Hg^2ClAzH^2 = HgCl, HgAzH^2;$$

ce qui en ferait un composé de protochlorure de mercure, avec une substance qui ne différerait de l'ammoniaque qu'en ce que 1 équivalent d'hydrogène s'y trouve remplacé par 1 équivalent de

mercure. Enfin, si l'on verse de l'ammoniaque caustique goutte à goutte dans une dissolution du sublimé corrosif, en ayant soin de maintenir ce corps en grand excès, on obtient encore un précipité blanc dont la composition est exprimée par la formule

$$3\,HgCl,\ HgAzH^2,$$

qui ne diffère, comme on le voit, de l'oxyde ammonio-mercurique qu'en ce que l'oxygène s'y trouve remplacé par une quantité équivalente de chlore.

COMBINAISONS DU MERCURE AVEC LE BROME ET L'IODE.

§ 849. Le mercure forme avec le brome et l'iode des combinaisons correspondant à celles qu'il forme avec le chlore.

Le *bromure de mercure*, Hg^2Br, s'obtient quand on fait réagir le bromure de potassium sur un sel d'oxydule de mercure; il se forme un précipité blanc qui possède les mêmes propriétés que le sous-chlorure; il se combine, ainsi que lui, avec l'ammoniaque et les bromures métalliques pour donner naissance à des sels doubles.

§ 850. Le *bromure*, $HgBr$, s'obtient par l'action du brome sur le bromure précédent ou sur le mercure métallique; il se présente sous la forme de cristaux incolores, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Soumis à l'action de la chaleur, il fond et se sublime. Il forme aussi des sels doubles cristallisés avec les bromures alcalins.

§ 851. L'*iodure de mercure*, Hg^2I, s'obtient difficilement à l'état de pureté; on le prépare en versant de l'iodure de potassium dans la dissolution d'un sel d'oxydule de mercure. C'est un précipité de couleur jaune-verdâtre, qui par son exposition à la lumière se colore en vert-olive, puis en brun, en même temps qu'il se transforme en protoiodure et en mercure métallique. Chauffé brusquement, il se volatilise; si, au contraire, on le chauffe lentement, il subit la même transformation que par l'action de la lumière.

§ 852. Le *protoiodure de mercure*, HgI, se forme quand on mélange directement dans un mortier des proportions convenables de mercure et d'iode et ajoutant au mélange une petite quantité d'alcool pour l'entretenir humide pendant la trituration. On l'obtient plus facilement en versant de l'iodure de potassium dans une dissolution de sublimé corrosif. Il se forme un précipité rouge qui est du protoiodure de mercure. Ce produit se redissout dans un excès

d'iodure de potassium, et la dissolution laisse déposer, par le refroidissement, de beaux cristaux jaunes. Le protoiodure de mercure se présente sous deux modifications diversement colorées, une rouge et une jaune, qui présentent, en outre, le phénomène de dimorphisme le plus complet. En effet, les cristaux rouges sont des octaèdres à base carrée appartenant au deuxième système, tandis que les cristaux jaunes appartiennent au quatrième. L'alcool et les acides le dissolvent également et le laissent cristalliser de leur dissolution. Il exige 150 parties d'eau pour se dissoudre, et la dissolution tant dans l'eau que dans l'iodure de potassium, l'alcool et les acides, est complétement incolore. L'iodure s'y trouve dissous sous la modification jaune, et lorsque la cristallisation s'opère, il passe au rouge.

Le protoiodure de mercure, soumis à l'action de la chaleur, passe à l'état de modification jaune. Si l'on élève la température, il fond et se sublime en conservant cette coloration, mais quelque temps après le refroidissement il reprend sa couleur primitive.

COMBINAISON DU MERCURE AVEC LE CYANOGÈNE.

§ 853. Le cyanure de mercure s'obtient en versant de l'acide cyanhydrique en dissolution étendue sur du protoxyde de mercure. On le prépare plus facilement en faisant bouillir 2 parties de bleu de Prusse réduit en poudre fine avec 1 partie de protoxyde de mercure et 8 parties d'eau; lorsque le mélange a pris une teinte brune, on arrête l'ébullition et l'on filtre la liqueur. Pour la priver d'une petite quantité de fer qu'elle contient toujours, on la fait bouillir avec très-peu de protoxyde de mercure, on la filtre encore bouillante, et on l'abandonne au repos; elle laisse alors déposer, par le refroidissement, des cristaux prismatiques blancs de cyanure de mercure neutre. On l'obtient encore, et d'une manière plus commode, en faisant bouillir des dissolutions de cyanoferrure de potassium et de sulfate de protoxyde de mercure. La liqueur abandonne, par le refroidissement, le cyanure de mercure en beaux cristaux. Ce sel a pour formule

$$HgCy \quad \text{ou} \quad HgC^2Az.$$

Le cyanure de mercure se décompose par la chaleur en dégageant du cyanogène. Il est très-soluble dans l'eau bouillante; l'alcool

n'en dissout que de petites quantités. L'affinité du cyanogène pour le mercure est telle, que son oxyde décompose le cyanure de potassium en donnant naissance à du cyanure de mercure et à de la potasse. Les acides sulfhydrique, iodhydrique et chlorhydrique décomposent le cyanure de mercure; l'acide azotique est sans action. L'acide sulfurique concentré le transforme en une masse gélatineuse dégageant de l'acide cyanhydrique et formant du sulfate de mercure.

La dissolution du cyanure de mercure dans l'eau forme avec l'oxyde de mercure, lorsqu'elle est portée à l'ébullition, un oxycyanure de mercure cristallisé. Il forme avec le cyanure de potassium une combinaison cristallisée qui a pour formule

$$KCy + HgCy.$$

Si l'on verse une dissolution de bromure de potassium dans une dissolution de cyanure de mercure, il s'y forme bientôt de petites paillettes blanches, dont la composition est exprimée par la formule

$$HgCy + KBr.$$

Les bromures de sodium, de barium et de strontium donnent des composés analogues par leur union avec le cyanure de mercure. En mêlant des dissolutions saturées de cyanure de mercure et d'iodure de potassium, on obtient un composé peu soluble, qui se sépare à l'état de paillettes blanches ressemblant à de l'argent poli, les acides, même étendus, le décomposent, précipitent de l'iodure de mercure et dégagent de l'acide cyanhydrique.

AZOTURE DE MERCURE.

§ 854. Cet azoture s'obtient en faisant arriver un courant d'ammoniaque sèche dans un tube à boule contenant du protoxyde de mercure préparé par précipitation, et jusqu'à ce que l'oxyde cesse d'en absorber. On plonge ensuite la boule dans un bain d'huile maintenu à la température de 120 à 140 degrés, en continuant à faire arriver le courant d'ammoniaque, mais plus rapide qu'au commencement, et tant qu'il se forme de l'eau. Après le refroidissement, on traite la matière par de l'acide azotique bien exempt d'acide azoteux, pour dissoudre l'oxyde de mercure qui n'a pas été décomposé, puis on la lave et on la dessèche.

L'azoture de mercure est une poudre brune qui, chauffée à une température très-peu supérieure à 100 degrés, détone avec violence : il détone également sous le choc du marteau ; mis en contact avec l'acide sulfurique concentré, il s'échauffe jusqu'au point de détoner. L'acide sulfurique étendu le dissout en produisant un mélange de sulfate d'oxydule et de protoxyde de mercure ; il se forme en même temps du sulfate d'ammoniaque. Les acides azotique et chlorhydrique le décomposent en produisant un sel double d'ammoniaque et de mercure.

La composition de l'azoture de mercure se représente par la formule

$$Hg^3Az.$$

SELS D'OXYDULE DE MERCURE.

SULFATE D'OXYDULE DE MERCURE.

§ 855. Le meilleur procédé pour obtenir ce sel pur consiste à traiter l'azotate d'oxydule de mercure par l'acide sulfurique, le précipité blanc qui se forme est lavé à l'eau. On peut l'obtenir également en chauffant l'acide sulfurique avec un excès de mercure, et évitant de trop élever la température, car, dans ce cas, il se formerait un peu de sulfate de protoxyde. Il cristallise en prismes blancs volumineux. Ce sel est très-peu soluble dans l'eau ; 1 partie se dissout dans 300 parties d'eau bouillante.

AZOTATES D'OXYDULE DE MERCURE.

§ 856. On connait plusieurs combinaisons de l'acide azotique avec l'oxydule de mercure.

L'*azotate neutre* s'obtient en dissolvant à froid du mercure métallique en grand excès dans l'acide azotique ; il se forme, au bout de très-peu de temps, de gros cristaux d'azotate neutre d'oxydule de mercure, dont la composition se représente par la formule

$$Hg^2O, AzO^5 + 2HO.$$

Ce sel est soluble dans une petite quantité d'eau ; traité par une quantité beaucoup plus grande de ce liquide, il se décompose en sel acide soluble et en sel basique insoluble.

L'*azotate basique d'oxydule de mercure* s'obtient en faisant

réagir, à la température ordinaire, de l'acide azotique sur un grand excès de mercure : il se dépose, à la surface du métal, de gros cristaux prismatiques. La composition de ce sel est représentée par la formule

$$3Hg^2O, 2AzO^5 + 3HO.$$

§ 857. L'*azotate bibasique d'oxydule de mercure* se forme quand on traite les deux sels précédents par l'eau tiède ; il se dépose à l'état d'une poudre blanche ; mais, dans ce cas, le sel est quelquefois impur, il contient de l'azotate de protoxyde. Il vaut mieux le préparer en faisant réagir à chaud de l'acide azotique sur le mercure, jusqu'à saturation complète : il se forme de petits cristaux jaunes qui ont pour formule

$$2Hg^2O, AzO^5.$$

Pour distinguer l'azotate neutre de l'azotate basique, on a recours au sel marin en dissolution concentrée ; avec l'azotate neutre, il se forme du chlorure de mercure incolore Hg^2Cl, tandis qu'avec l'azotate basique, la substance devient grise ; il s'est formé, en même temps que du chlorure Hg^2Cl, de l'oxydule de mercure.

On prépare, en pharmacie, sous le nom de *mercure soluble d'Hahnemann*, un composé que l'on représente par la formule

$$(AzH^3 + 3Hg^2O), AzO^5,$$

qui se précipite sous la forme d'une poudre noire quand on verse goutte à goutte de l'ammoniaque dans de l'azotate d'oxydule de mercure, les deux substances employées étant à l'état de dissolutions très-étendues. La composition de ce sel varie suivant la température et l'état de concentration des liquides employés.

Le mercure forme, avec les autres oxacides minéraux et les acides organiques, des sels parfaitement définis.

SELS DE PROTOXYDE DE MERCURE.

SULFATE DE PROTOXYDE DE MERCURE.

§ 858. Ce sel s'obtient en mêlant 5 parties d'acide et 4 parties de mercure, et chauffant le mélange jusqu'à ce qu'il se soit complétement transformé en une matière blanche cristalline : on continue à chauffer le sel jusqu'à ce qu'il dégage des vapeurs d'acide

sulfurique. Il est alors considéré comme pur. Il cristallise en aiguilles blanches qui attirent l'humidité de l'air. On peut le chauffer jusqu'au rouge sombre sans lui faire éprouver de décomposition; il devient jaune, puis brun, et reprend sa couleur blanche par le refroidissement. Il est employé dans la préparation en grand du sublimé corrosif. Sa formule est

$$HgO, SO^3.$$

SULFATE DE PROTOXYDE DE MERCURE BASIQUE.

§ 859. Quand on traite le sulfate ci-dessus par une grande quantité d'eau, et qu'on laisse l'action se produire pendant un temps suffisant, il se dépose une poudre d'un jaune citron, qui est employée en médecine sous le nom de *turbith minéral*. On lui assigne la formule

$$3HgO, SO^3.$$

AZOTATE DE PROTOXYDE DE MERCURE.

§ 860. Cet azotate s'obtient en faisant dissoudre du protoxyde de mercure dans de l'acide azotique en excès, évaporant le liquide à une douce chaleur, et continuant l'évaporation sous une cloche au-dessus de la chaux ou de l'acide sulfurique; il se dépose, au bout d'un certain temps plus ou moins long, des cristaux assez volumineux. Ce sel se forme encore lorsqu'on fait bouillir de l'acide azotique en excès avec du mercure métallique; le liquide est évaporé comme ci-dessus, et les mêmes cristaux apparaissent lorsque la liqueur a atteint une concentration suffisante. Ils constituent l'azotate basique, et se représentent par

$$2HgO, AzO^5 + 2HO.$$

La liqueur sirupeuse qui surnage les cristaux possède une composition constante, et peut être considérée comme de l'azotate neutre; sa formule est

$$AzO^5, HgO + 2HO.$$

Les deux sels précédents, traités par une grande quantité d'eau, laissent déposer un précipité blanc, insoluble, d'azotate de mercure tribasique $3HgO, AzO^5, HO$. Ce sel perd, par la chaleur, son équivalent d'eau, et devient anhydre.

CHROMATE DE PROTOXYDE DE MERCURE.

§ 861. L'acide chromique forme avec le mercure deux combinaisons que l'on représente par

$$3HgO, CrO^3 \quad \text{et} \quad 4HgO, CrO^3.$$

Le chromate tribasique se produit lorsqu'on fait bouillir le bichromate de potasse avec la modification jaune de protoxyde de mercure, ou bien en versant de l'azotate de protoxyde dans une dissolution de bichromate de potasse. Le précipité qui se forme est d'un rouge brique. Quant à l'autre combinaison, on l'obtient en faisant bouillir pendant longtemps la variété rouge d'oxyde de mercure avec le bichromate de potasse.

FULMINATE DE MERCURE.

§ 862. On connaît, sous le nom de *fulminate de mercure*, une combinaison que forme le protoxyde de ce métal avec un acide particulier, composé de cyanogène et d'oxygène, auquel on a donné le nom d'*acide fulminique*, en raison de ses propriétés explosives. On le prépare de la manière suivante : On dissout 1 partie de mercure dans 12 parties d'acide azotique, et l'on ajoute à la dissolution 11 parties d'alcool à 86 centièmes, puis on la porte à l'ébullition sur un bain de sable. Aussitôt que l'ébullition a commencé, on retire le vase du feu, puis on laisse la réaction continuer d'elle-même. Dès que l'action a cessé, le fulminate se dépose au fond de la liqueur; pour le recueillir, on étend d'eau, puis on le jette sur un filtre, enfin on le lave jusqu'à ce que les eaux provenant de ce lavage ne manifestent plus de réaction acide. Il présente l'aspect de petits cristaux blancs-jaunâtres ; il est soluble dans 130 parties d'eau bouillante, mais celle-ci le laisse déposer presque entièrement par le refroidissement. Ce corps détone avec une extrême violence soit par la chaleur, soit par le choc, et par cela même il devient très-difficile à manier, lorsqu'il est sec.

Cette propriété du fulminate de mercure de détoner par le choc a, depuis un certain temps, été mise à profit dans la fabrication des capsules des armes à feu. On l'emploie de la manière suivante : Après avoir fait égoutter le fulminate obtenu par le procédé que nous venons d'indiquer, on le mêle avec $\frac{1}{10}$ de son poids de nitre,

et l'on effectue le mélange des deux substances sur une table de marbre, à l'aide d'une mollette en bois; la pâte est ensuite placée dans les capsules, puis desséchée : on la recouvre quelquefois d'un vernis pour la préserver de l'humidité.

AMALGAMES.

§ 863 Le mercure forme avec un grand nombre de métaux des composés auxquels on donne le nom d'*amalgames*. Le mercure domine-t-il, l'amalgame est liquide; dans le cas contraire, il est solide. D'après Berzelius, le mercure forme avec les métaux des combinaisons bien définies, et, quelle que soit la quantité de mercure qu'on ait ajoutée, cette combinaison reste en dissolution : mais, si l'on presse dans un nouet formé d'une peau de chamois, un amalgame quelconque rendu liquide par une grande quantité de mercure, et qu'on vienne à exprimer ce nouet, il passe à travers la peau tout le mercure en excès, contenant, il est vrai, un peu de métal étranger, mais il reste dans le nouet une combinaison bien définie du métal avec le mercure.

Le mercure se combine directement à froid avec certains métaux; avec d'autres, dont l'union ne saurait s'effectuer directement, on a recours à l'amalgame de potassium, que l'on traite par une dissolution neutre du métal à amalgamer.

Le potassium et le sodium se combinent avec le mercure avec une telle énergie, que la masse devient incandescente. Ces alliages décomposent l'eau; les amalgames de zinc et d'étain contenant du mercure en excès, abandonnent des cristaux d'une composition définie, quand on les exprime dans un nouet. La combinaison de l'argent avec le mercure cristallise avec facilité; on la rencontre souvent toute formée dans la nature, sous la forme de dodécaèdres réguliers, dont la composition est représentée par Hg^2Ag. L'or se combine également au mercure avec la plus grande facilité : cet amalgame était autrefois employé pour dorer le cuivre.

Le cuivre forme un amalgame que les dentistes emploient pour plomber les dents. Cet amalgame possède des propriétés remarquables : chauffé à une température voisine de l'ébullition du mercure, il se gonfle et se recouvre de mercure; mais qu'on le broie dans un mortier afin de le bien mélanger, il se ramollit et peut être pétri entre les doigts, même longtemps après son refroidissement.

Au bout d'un certain temps, il devient très-dur et possède une texture cristalline à grains très-fins.

On le prépare de la manière suivante : On fait dissoudre une quantité quelconque de mercure dans l'acide sulfurique, et le sulfate obtenu est trituré avec du cuivre en poudre fine et de l'eau à 60 ou 70 degrés. L'amalgame est ensuite lavé et exprimé dans un nouet pour séparer le mercure en excès : on le divise en petites tablettes qui durcissent au bout de quelques heures.

L'amalgame d'étain, qui est l'un des plus importants, est appliqué à l'étamage des glaces, et est connu sous le nom de *tain*.

L'étamage des glaces s'effectue de la manière suivante : On prend une feuille d'étain qui doit avoir la dimension de la glace, que l'on a d'abord bien polie ; on étend cette feuille d'étain sur une table bien dressée, et après l'avoir imprégnée de mercure dans toutes ses parties, on fait glisser la glace, qui chasse devant elle le mercure en excès ; on la recouvre ensuite de blocs de plâtre sur toute sa surface, en ayant soin d'incliner légèrement la table : le mercure en excès s'écoule, et au bout de quinze à vingt jours, l'opération étant jugée complétement terminée, l'amalgame adhère suffisamment à la glace. La composition de cet amalgame est environ de 4 parties d'étain pour 1 de mercure.

L'amalgame formé de 1 partie de bismuth et de 4 parties de mercure présente la propriété d'adhérer fortement aux corps sur lesquels on l'applique. Lorsqu'on verse cet amalgame dans un ballon bien sec et qu'on le promène successivement sur tous les points de la surface intérieure, on produit un très-bel étamage.

EXTRACTION DU MERCURE.

§ 864. Le mercure se rencontre à l'état libre dans la nature, mais toujours en petite quantité sous forme de globules disséminés dans une matière bitumineuse. Le minerai de mercure le plus important est le sulfure qu'on désigne sous le nom de *cinabre*. Les deux gisements les plus importants de ce sulfure sont : celui d'Almaden en Espagne, dans la province de la Manche, et celui d'Idria en Carniole. On rencontre également un gisement de cinabre dans le duché des Deux-Ponts ; mais la matière est moins abondante et surtout moins riche.

Le principe de l'extraction du mercure au moyen du cinabre est

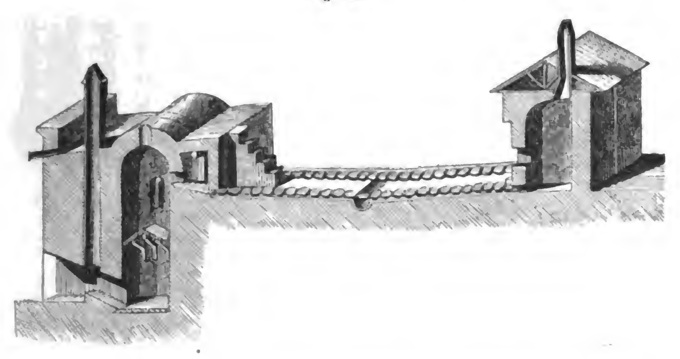
des plus simples : il consiste à en opérer le grillage dans un appareil distillatoire; de cette façon, le soufre se brûle et passe tout entier à l'état d'acide sulfureux; le mercure révivifié, ne pouvant à cette température s'unir à l'oxygène atmosphérique, se dégage en vapeur et peut être condensé dans des appareils convenablement disposés.

La réaction s'exprime facilement au moyen de l'équation

$$HgS + 2O = SO^2 + Hg.$$

§ 865. A Almaden, le traitement consiste (*fig.* 198) à intro-

Fig. 198.



duire de gros morceaux de cinabre sur la sole d'un four percé de trous; au-dessus on dispose des fragments de plus petite dimension, puis des briquettes formées par un mélange d'argile et de minerai pulvérulent. On place sur la grille, et au-dessous de la sole, des broussailles qui servent de combustible. A la partie supérieure du four et latéralement, sont pratiquées six ouvertures qui communiquent avec des fils d'allonges en terre emboitées les unes dans les autres, auxquelles on donne le nom d'*aludels*, et qu'on dispose sur deux plans inclinés en sens contraire. Le combustible étant allumé, la flamme pénétrant à travers les trous de la sole et venant lécher les morceaux de cinabre, le sulfure se décompose, l'acide sulfureux se dégage sous forme gazeuse par la cheminée, tandis que les vapeurs mercurielles se condensent dans les aludels, pour aller de là se déverser dans un réservoir. La portion de va-

peur mercurielle qui ne s'est pas condensée dans les aludels arrive finalement dans une grande chambre où la condensation s'achève; il n'y a que très-peu de vapeur qui s'échappe dans l'atmosphère.

§ 866. A Idria, le traitement est le même, seulement les appareils de condensation sont plus parfaits; le fourneau dans lequel on opère est formé de plusieurs voûtes (*fig.* 199 et 200). Sur la pre-

Fig. 199.

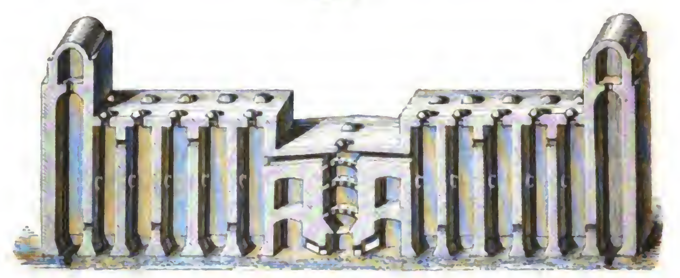
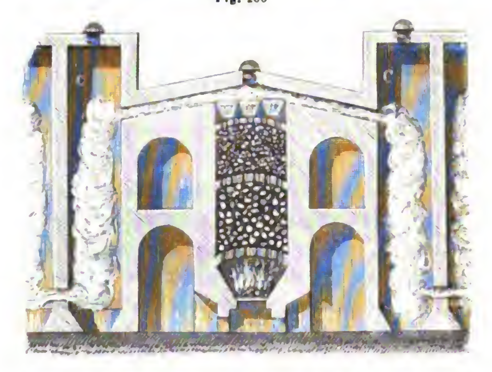


Fig. 200



mière on place les plus gros morceaux, sur la seconde on dispose des morceaux plus petits, enfin sur la troisième on charge du minerai pulvérulent et des résidus mercuriels d'opérations précédentes, qu'on introduit dans des capsules en terre. Lorsque le four est chargé de matières, on allume le combustible et l'on élève graduellement la température; les vapeurs mercurielles entraînées arrivent successivement dans des chambres de condensation CCCC, en ayant

soin de contrarier la vapeur mercurielle, c'est-à-dire que celle-ci arrivant dans la première chambre par la partie supérieure, en ressort pour passer dans la seconde chambre par la partie inférieure. La presque totalité du mercure se condense dans les trois premières chambres, d'où il coule dans des rigoles qui l'amènent dans un réservoir commun. Afin que la condensation des vapeurs soit complète, on dispose dans les dernières chambres des planchettes inclinées sur lesquelles on fait constamment couler de l'eau.

§ 867. Le minerai qu'on exploite dans le duché des Deux-Ponts est du cinabre mélangé d'une forte proportion de calcaire. Pour en retirer le mercure, on se contente de le distiller dans des cornues de terre auxquelles on adapte des récipients de même nature, au fond desquels on introduit une certaine quantité d'eau. On établit dans un fourneau de galère plusieurs rangées de ces cornues; les récipients sont placés en dehors du fourneau et refroidis par le contact de l'atmosphère. La réaction est facile à comprendre : le sulfure de mercure est décomposé par la chaux; il se forme du sulfure de calcium et du sulfate de chaux qui reste comme résidu, tandis que les vapeurs mercurielles viennent se condenser dans les récipients.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS D'OXYDULE ET DE PROTOXYDE DE MERCURE.

§ 868. Quand on verse de la potasse, de la soude ou de l'ammoniaque dans la dissolution d'un sel d'oxydule, il se forme un précipité noir, qu'un excès de réactif ne dissout pas. Ce précipité, chauffé, abandonne du mercure métallique. Avec les sels de protoxyde, le précipité formé avec la potasse ou la soude est jaune, et l'ammoniaque produit un précipité blanc.

Les carbonates alcalins produisent, dans les sels d'oxydule, un précipité jaune sale, qui passe facilement au noir. Avec les sels de protoxyde, le précipité est blanc.

Le cyanoferrure de potassium forme, avec les sels d'oxydule, un précipité blanc; il en est de même dans les sels de protoxyde; mais, dans ce dernier cas, le précipité exposé à l'air ne tarde pas à tourner au bleu.

L'acide sulfhydrique produit un précipité noir dans les sels

d'oxydule; même précipité avec les hydrosulfates. Dans les sels de protoxyde, l'acide sulfhydrique produit un précipité blanc quand l'acide est en petite quantité; s'il est employé en grande quantité, il est jaune-orangé, et si on le fait digérer avec le réactif, il devient noir. Les hydrosulfates en petite quantité donnent des précipités blancs ou jaunes, qui deviennent noirs dans un excès de réactif.

L'iodure de potassium donne, avec les sels d'oxydule, un précipité jaune-verdâtre, soluble dans un excès d'iodure. Avec les sels de protoxyde, le précipité est d'un beau rouge; ce précipité se redissout facilement dans un excès d'iodure ou dans un excès du sel mercuriel.

L'acide chlorhydrique et les chlorures solubles donnent, avec les sels d'oxydule même très-étendus, un précipité blanc de chlorure de mercure insoluble; avec les sels de protoxyde, il ne se forme aucun précipité dans des liqueurs étendues. Ce caractère sert à distinguer facilement les deux sels. Lorsqu'ils sont à l'état de mélange, on précipite d'abord tout l'oxydule à l'état de chlorure, et dans les eaux qui surnagent, on verse de la potasse qui produit un précipité jaune.

QUARANTE-TROISIÈME LEÇON.

ARGENT.

Propriétés physiques et chimiques de l'argent. — Action de l'oxygène et de l'air, des acides, des bases. — Oxyde d'argent. — Sulfure, chlorure, bromure et iodure d'argent. — Sels d'argent. — Azotate et sulfate d'argent. — Photographie. — Extraction de l'argent. — Méthode américaine. — Méthode saxonne. — Alliages d'argent. — Essais des alliages d'argent, 1° par coupellation; 2° par voie humide. — Caractères des sels d'argent.

ARGENT.

§ 869. Ce métal, que les anciens désignaient sous le nom de *Diane*, en raison de sa belle couleur blanche, symbole de pureté, reçut plus tard celui qu'il porte aujourd'hui, du mot grec ἀργός, qui signifie blanc. Par le polissage, il acquiert un éclat des plus remarquables; il réfléchit alors fortement la lumière. Après l'or, c'est le plus malléable et le plus ductile de tous les métaux. On peut, en effet, le réduire en feuilles tellement minces, qu'il en faut au moins superposer 100000 pour faire une épaisseur de 2 centimètres, et de plus avec 1 gramme d'argent on peut obtenir un fil de 2500 mètres de longueur. La ténacité de ce métal est assez considérable; un fil de $0^m,002$ de diamètre ne rompt, en effet, que sous un poids de 85 à 90 kilogrammes.

L'argent entre en fusion vers la température de 1000 degrés. Si l'on fond ce métal dans un creuset, qu'on l'abandonne à un refroidissement lent, qu'on perce ensuite la croûte qui se trouve à la surface, puis qu'on décante rapidement le liquide intérieur, on obtient des cristaux qui présentent peu de volume et de netteté, dont la forme est celle de l'octaèdre. La nature nous le présente cristallisé sous cette forme. L'argent est peu volatil; néanmoins, lorsqu'on le maintient pendant quelque temps à la température d'une bonne forge, il éprouve une perte de poids très-sensible. Exposé au foyer d'une forte lentille, ou soumis à la

température élevée que produit le chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, il se volatilise promptement; ses vapeurs présentent une belle couleur verte.

L'argent conserve son éclat, même à l'air humide. L'acide sulfhydrique l'attaque facilement et le noircit; aussi les vases d'argent dans lesquels on place des œufs, du poisson un peu avancé, ou qui sont exposés aux émanations des fosses d'aisance, noircissent-ils promptement.

§ 870. Chauffé au contact de l'air, l'argent ne s'unit à l'oxygène à aucune température; mais lorsqu'il est soumis à une chaleur supérieure à celle qui détermine sa fusion, il présente un curieux phénomène signalé pour la première fois par M. Samuel Lucas, essayeur de la Monnaie de Londres, et étudié depuis attentivement par M. Gay-Lussac. Si l'on maintient en fusion, dans un creuset de Hesse, au contact de l'air, 1 ou 2 kilogrammes d'argent pur, on observe une absorption rapide d'oxygène: c'est une véritable dissolution de ce gaz dans l'argent liquide, car il ne se forme dans cette circonstance aucune combinaison. On peut mettre plus facilement en évidence cette absorption d'oxygène en projetant à la surface du métal fondu du salpêtre par petites portions, ce sel maintenant constamment par sa décomposition une atmosphère d'oxygène dans le creuset. Vient-on maintenant à refroidir brusquement l'argent en plongeant le creuset qui le contient dans l'eau, l'oxygène se dégage aussitôt avec une effervescence tumultueuse. Gay-Lussac a reconnu que l'argent pouvait absorber dans cette expérience jusqu'à vingt-deux fois son volume de gaz oxygène. On attribue au dégagement brusque de ce gaz le phénomène du rochage, sur lequel nous reviendrons lorsque nous parlerons de la coupellation. La présence d'une certaine quantité d'or suffit pour faire perdre à l'argent cette propriété d'absorber l'oxygène à une température élevée.

L'argent, inaltérable à l'air à des températures élevées, ne s'oxyde pas non plus au rouge, sous l'influence de la potasse et des azotates alcalins; de là l'emploi de ce métal pour former des vases qu'on utilise dans les analyses chimiques quand il s'agit d'attaquer des minéraux par la potasse caustique ou le nitre, substances qui altéreraient profondément le platine.

L'acide chlorhydrique n'exerce aucune action sur l'argent, même

à la température de l'ébullition, à moins que le métal ne soit très-divisé. L'acide sulfurique étendu n'attaque pas l'argent; concentré, il est décomposé par ce métal à l'aide de la chaleur; de l'acide sulfureux se dégage, et l'on obtient du sulfate d'argent, qui se dépose sous la forme d'une poudre blanche. L'acide azotique l'attaque, même à froid; du bioxyde d'azote se dégage en même temps que l'argent disparaît; la liqueur abandonne par l'évaporation de beaux cristaux d'azotate d'argent. L'acide sulfhydrique l'altère rapidement; la surface du métal se recouvre alors d'une couche noire de sulfure d'argent. Ce métal se ternit encore lorsqu'on le laisse en contact avec certains chlorures, et notamment avec du sel marin; il y a formation de chlorure d'argent.

§ 871. L'argent forme avec l'oxygène trois combinaisons définies, savoir :

Un sous-oxyde.....	Ag^2O,
Un protoxyde......	AgO,
Et un bioxyde.....	AgO^2.

Un seul de ces composés jouit de propriétés basiques : c'est le protoxyde. C'est aussi le seul dont nous décrirons les propriétés.

§ 872. Le *protoxyde d'argent* est pulvérulent et de couleur olive foncé. Il est légèrement soluble dans l'eau; sa dissolution possède une faible réaction alcaline. C'est une base puissante, qui se rapproche sous ce rapport des alcalis et du protoxyde de plomb. Il s'unit à tous les acides et neutralise complétement les plus énergiques. Néanmoins, à l'état d'isolement, cet oxyde est très-peu stable; il suffit, en effet, d'une faible chaleur pour le détruire; la lumière solaire elle-même le noircit et le change en partie en argent métallique avec dégagement d'oxygène. Il se combine avec plusieurs oxydes métalliques, et notamment avec ceux de cuivre, de fer et de manganèse.

L'ammoniaque dissout le protoxyde d'argent; par l'évaporation de la liqueur, il se sépare une poudre noire, susceptible de détoner violemment, soit par un choc brusque, soit par une légère élévation de température, et qu'on désigne sous le nom d'*argent fulminant ;* la composition de cette substance n'est pas bien établie.

Le protoxyde d'argent s'obtient en décomposant une dissolution d'azotate d'argent par la potasse caustique; il se sépare immédia-

tement un précipité brun clair d'oxyde hydraté qui perd facilement son eau, soit par exposition dans le vide, soit sous l'influence d'une température ménagée.

§ 873. Le soufre s'unit facilement à l'argent; la combinaison s'effectue d'une manière directe; on obtient un composé cristallisable qui correspond au protoxyde d'argent. On peut l'obtenir également en décomposant un sel d'argent par l'acide sulfhydrique. Dans ce cas, il se présente sous la forme d'une poudre noire complétement amorphe.

Chauffé convenablement, il fond et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Ce sulfure d'argent se rencontre dans la nature sous la forme d'octaèdres réguliers de couleur gris foncé, doués d'un certain éclat. Sa densité est de 7,2.

Chauffé au contact de l'air, le sulfure d'argent se transforme en acide sulfureux et en argent métallique. Les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique le décomposent à l'aide de la chaleur.

Le sel marin et plusieurs autres chlorures le transforment, à l'aide de la chaleur, en chlorure d'argent.

Le sulfure d'argent s'unit à plusieurs sulfures métalliques, et notamment aux sulfures d'arsenic et d'antimoine. La nature nous offre plusieurs de ces sulfures à l'état cristallisé; tels sont : l'argent antimoniosulfuré

$$3\,AgS,\ SbS^3$$

et l'argent arséniosulfuré

$$3\,AgS,\ AsS^3.$$

La composition du sulfure d'argent est exprimée par la formule

$$AgS.$$

§ 874. Le *chlorure d'argent*, qu'on rencontre dans la nature sous la forme de cubes, s'obtient par double décomposition. Récemment précipité, il est blanc, caillebotté, très-pesant. Il se réunit parfaitement par l'agitation, surtout lorsqu'on ajoute à la liqueur quelques gouttes d'acide azotique.

Le chlorure d'argent, exposé à la lumière diffuse, devient bleu, puis violet et enfin noir. L'effet est beaucoup plus rapide sous l'influence des rayons solaires. C'est le plus insoluble de tous les corps connus.

Le chlorure d'argent fond vers 400 degrés et forme une masse transparente, qui par le refroidissement prend l'aspect de la corne; de là les noms de *Diane cornée*, de *Lune cornée*, que lui donnaient les anciens chimistes.

Il n'est décomposé sous l'influence de la chaleur ni par l'oxygène ni par le charbon. L'hydrogène le décompose, au contraire, avec facilité. On met à profit cette propriété pour préparer de l'argent pur. Il se réduit encore très-facilement lorsqu'on le chauffe avec un mélange de charbon et d'un carbonate alcalin.

Le fer et le cuivre le réduisent à sec à la température ordinaire. La réduction se fait beaucoup plus promptement lorsqu'on le mouille avec une dissolution de sel marin.

Le chlorure d'argent est insoluble dans les acides azotique, chlorhydrique et sulfurique; il est pareillement insoluble dans les alcalis fixes, très-soluble, au contraire, dans l'ammoniaque. La dissolution ammoniacale exposée à l'air laisse déposer de petits cristaux cubiques de chlorure d'argent à mesure que l'ammoniaque s'évapore.

La potasse et la soude caustique, sans action à froid sur le chlorure d'argent, le décomposent rapidement à la température de l'ébullition; on obtient alors un chlorure alcalin qui reste dissous, et de l'oxyde d'argent qui se précipite. En ajoutant du sucre à ce mélange, il se sépare de l'argent réduit. M. Levol recommande cette méthode pour préparer de l'argent pur.

Les chlorures alcalins dissolvent à chaud une certaine quantité de chlorure d'argent, et donnent, par le refroidissement, des composés cristallins. Le chlorure d'argent récemment précipité se dissout dans les hyposulfites solubles. Il se dissout également dans le cyanure de potassium.

On peut employer le chlorure d'argent pour argenter certains métaux. Avec 8 parties de ce chlorure, 3 de potasse, 1 de craie et 1 de sel marin, on fait une poudre propre à argenter le cuivre et le laiton.

§ 875. Le *bromure d'argent* est entièrement analogue au chlorure; il est un peu moins soluble dans l'ammoniaque que ce dernier.

§ 876. L'*iodure d'argent* est analogue au précédent; il est insoluble dans l'eau et exige 2500 parties d'ammoniaque pour se dissoudre.

§ 877. Le *fluorure d'argent*, contrairement aux produits précédents, se dissout presque en toutes proportions dans l'eau; il est déliquescent.

§ 878. Lorsqu'on calcine en vases clos des sels d'argent formés par des acides organiques, on obtient un résidu qu'on peut considérer comme un composé de carbone et d'argent.

SELS D'ARGENT.

§ 879. L'*oxyde d'argent* se comporte, ainsi que nous l'avons dit § 872, à la manière des alcalis. La dissolution des sels d'argent cristallisés est neutre au papier de tournesol. Ces sels sont incolores lorsque l'acide qui entre dans leur composition est lui-même dépourvu de couleur.

La plupart peuvent s'obtenir directement en faisant agir l'acide concentré sur le métal. Ceux qui sont insolubles se préparent par la méthode des doubles décompositions.

§ 880. L'*azotate d'argent* cristallise en lames rhomboïdales minces, transparentes. Ce sel est complétement anhydre. Il se dissout dans son poids d'eau froide et dans une moindre proportion d'eau bouillante. Il fond très-facilement et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Coulé dans une lingotière sous la forme de petits cylindres, il constitue la pierre infernale; les chirurgiens l'emploient sous cette forme en l'enchâssant dans une sorte de portecrayon pour brûler les chairs baveuses; la couleur noire que présentent ces petites baguettes à leur surface tient à ce qu'il s'est produit une réduction d'argent par les parois du moule.

On l'administre quelquefois à l'intérieur dans certains cas d'épilepsie, mais alors en proportions très-faibles. Les malades qui ont été soumis à ce régime sont reconnaissables en ce que leur peau conserve une teinte bleuâtre, s'ils n'ont pas eu la précaution de se soustraire à l'action de la lumière pendant toute la durée du traitement et jusqu'à ce que le sel d'argent qui a pénétré dans tout l'organisme ait pu être entièrement évacué.

L'azotate d'argent peut s'obtenir en dissolvant de l'argent pur dans un excès d'acide azotique et abandonnant la liqueur à l'évaporation. On peut substituer à l'argent pur l'argent employé dans

les arts, qui n'est autre chose qu'un alliage de ce métal et de cuivre. Ce métal, traité par l'acide azotique, fournit une dissolution bleue qui contient tout à la fois de l'azotate de cuivre et de l'azotate d'argent.

On évapore à sec et l'on chauffe le résidu jusqu'à fusion ; à cette température, l'azotate d'argent n'éprouve aucune altération, tandis que l'azotate de cuivre se décompose. On reconnaît que la décomposition de ce sel est complète lorsque, dissolvant une petite quantité de ce produit dans l'eau, et ajoutant à la liqueur un excès d'ammoniaque, celle-ci ne se colore plus en bleu. Dès que ce terme est atteint, on laisse refroidir la matière, on la dissout dans l'eau pour la séparer de l'oxyde de cuivre, et l'on évapore jusqu'à cristallisation.

L'azotate d'argent se décompose facilement à la lumière sous l'influence des matières organiques C'est ainsi qu'une goutte d'une dissolution de ce sel fait naître une coloration d'un brun rougeâtre à la surface de la peau. On utilise cette propriété pour marquer le linge d'une manière indélébile.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'azotate d'argent avec de l'argent très-divisé, tel qu'on l'obtient par précipitation, une proportion notable de ce métal se dissout. Il se forme probablement, dans cette circonstance, des composés analogues à ceux que fournit l'azotate de plomb lorsqu'on le fait digérer à chaud avec du plomb métallique (§ 808).

La composition de l'azotate d'argent est exprimée par la formule

$$AzO^5, AgO.$$

Ce sel se dissout dans l'ammoniaque et forme un composé cristallisé dont la composition est exprimée par la formule

$$AzO^5, AgO + 3AzH^3.$$

§ 881. Le *sulfate d'argent* s'obtient en faisant bouillir de l'argent métallique avec de l'acide sulfurique concentré ; de l'acide sulfureux se dégage, en même temps qu'il se dépose du sulfate d'argent sous la forme d'une poudre blanche cristalline. Ce sel étant peu soluble, surtout à froid, peut s'obtenir par double décomposition, en versant de l'acide sulfurique ou du sulfate de soude dans une dissolution bouillante d'azotate d'argent ; par le refroidis-

sement de la liqueur, il se dépose de petits cristaux prismatiques. L'eau bouillante en dissout à peine $\frac{1}{100}$; il est bien moins soluble dans l'eau froide. Sa composition est exprimée par la formule

$$SO^3, AgO.$$

Ce sel se dissout facilement dans l'ammoniaque; la dissolution abandonne, par l'évaporation, des cristaux qui ont pour formule

$$SO^3, AgO + 2AzH^3.$$

Dans le sulfate et l'azotate d'argent ammoniacal, on peut admettre l'existence de deux bases particulières dérivant de l'oxyde d'ammonium par la substitution de l'ammonium et de l'argent à un nombre égal d'équivalents d'hydrogène. On pourrait alors formuler ces sels de la manière suivante :

Azotate d'arg. ammon. $AzO^5, AgO + 3AzH^3 = AzO^5, Az \left\{ \begin{matrix} H. \\ AzH^4. \\ AzH^4, O. \\ Ag. \end{matrix} \right.$

Sulfate d'arg. ammon. $SO^3, AgO + 2AzH^3 = SO^3, Az \left\{ \begin{matrix} H^2. \\ AzH^4, O. \\ Ag. \end{matrix} \right.$

La seconde de ces bases est analogue à celle que renferme le sulfate de cuivre ammoniacal, dont on représente la composition par la formule

$$SO^3, CuO, 2AzH^3 + HO,$$

et qu'on peut écrire de la manière suivante :

$$SO^3, Az \left\{ \begin{matrix} H^2 \\ AzH^4, \\ Cu \end{matrix} \right. O + HO.$$

PHOTOGRAPHIE.

§ 882. Dès le commencement de ce siècle, plusieurs physiciens essayèrent de fixer à l'aide de sels d'argent convenablement choisis les images qui se forment au foyer de la chambre obscure. Toutes ces tentatives restèrent sans résultat jusqu'en 1839, époque à laquelle Daguerre démontra qu'une plaque d'argent, recouverte d'une

couche à peine sensible d'iodure de ce métal, se trouvait modifiée plus ou moins profondément suivant l'intensité plus ou moins grande des rayons lumineux par lesquels elle était frappée.

Dans les parties les plus fortement éclairées, l'iodure d'argent éprouve une décomposition profonde; il reste inattaqué dans les ombres et ne l'est que faiblement dans les demi-teintes.

Retirée de la chambre obscure, la plaque contient l'image, mais elle est invisible; pour la faire apparaître, il est nécessaire de l'exposer à l'action des vapeurs mercurielles qui, s'amalgamant avec les parties attaquées, forment des blancs qui correspondent aux parties éclairées, tandis que les parties où l'iodure est demeuré intact ne réagissent pas sur le mercure. Il suffit maintenant, pour obtenir l'image, d'enlever cet iodure inattaqué, résultat auquel on parvient en lavant la plaque avec une dissolution d'hyposulfite de soude, qui dissout avec facilité l'iodure d'argent.

Cette couche mince d'iodure d'argent déposée à la surface de la plaque par son exposition à l'action des vapeurs d'iode durant l'espace de quelques minutes ne possédant pas une impressionnabilité très-grande, on était obligé d'abandonner, pendant un temps assez long, la plaque au foyer de la chambre obscure pour obtenir une image bien nette.

On chercha plus tard à perfectionner cette méthode en faisant intervenir des substances propres à déterminer la formation de l'image dans un temps beaucoup plus court. Ces dernières, auxquelles on donne le nom de *substances accélératrices*, consistent spécialement en chlore, brome et chlorure d'iode; on les emploie sous forme de vapeurs en soumettant à leur action la plaque iodurée. L'emploi de la vapeur de brome présente un tel avantage, qu'il permet de réduire à $\frac{1}{60}$ le temps employé lorsqu'on opère avec les anciennes plaques iodurées. L'intervention de ces substances accélératrices offre surtout une grande importance lorsqu'il s'agit de faire des portraits. On donne à l'image une fixité beaucoup plus grande en faisant agir sur elle certains sels d'or, et notamment l'hyposulfite double d'or et de soude.

Les plaques métalliques présentant un miroitage désagréable et qui ne permet d'apercevoir nettement l'objet que lorsqu'on le regarde sous certaines incidences, on fut conduit à substituer à la photographie sur plaque la photographie sur papier. Ici l'opération

se divise en deux parties : dans la première, on obtient une épreuve négative, c'est-à-dire dans laquelle les blancs sont représentés par des noirs et les noirs par des blancs; dans la seconde, on obtient une épreuve positive, à l'aide de laquelle on produit le redressement des objets. Pour préparer ces papiers photogénés, on peut employer diverses recettes; l'une d'elles consiste à plonger le papier dans une dissolution formée de 1 partie d'azotate d'argent pour 30 parties d'eau, et en l'y laissant séjourner pendant deux à trois minutes. On l'en retire ensuite, puis on le plonge dans une liqueur renfermant 1 partie de bromure de potassium et 25 parties d'iodure de ce métal pour 260 parties d'eau. Il se forme à la surface du papier un mélange d'iodure et de bromure d'argent; lorsque ce papier préparé de la sorte est complétement sec, on le place au foyer de la chambre obscure. Après une exposition plus ou moins prolongée, le sel d'argent est attaqué dans toutes les parties frappées par la lumière, tandis que celles qui sont dans l'ombre restent intactes. Au sortir de la chambre obscure, on mouille la feuille avec une dissolution d'acide gallique, puis on la passe dans une dissolution de bromure de potassium, afin d'entraîner tout le sel d'argent demeuré intact. On voit donc que l'épreuve préparée de la sorte donne une représentation inverse des objets.

Pour obtenir le papier positif, on le plonge d'abord dans une dissolution de chlorure de sodium, puis dans une dissolution d'azotate d'argent. Une fois qu'on s'est procuré ce papier, rien n'est plus facile que de produire une épreuve positive : il suffit pour cela de placer l'épreuve négative du côté impressionné par la lumière, sur la surface du papier positif qui a été préparé, puis à exposer ce système qu'on presse entre deux glaces à l'action des rayons lumineux. La lumière traversant les clairs impressionne le chlorure d'argent déposé à la surface du papier, tandis qu'elle est arrêtée par les noirs. On lave ensuite l'image à l'hyposulfite de soude, et l'on fait intervenir des substances capables de la fixer. De cette façon, la seconde image donne une représentation fidèle de l'objet.

EXTRACTION DE L'ARGENT.

§ 883. L'argent se rencontre le plus communément dans la nature à l'état de sulfure, tantôt libre, tantôt combiné ou mélangé

avec des sulfures de cuivre, de plomb, de fer, d'arsenic, d'antimoine, etc., le tout disséminé dans des roches quartzeuses. On peut employer, pour le traitement des minerais d'argent, deux méthodes distinctes, savoir : la méthode par coupellation et la méthode par chloruration.

La première s'applique aux galènes ; nous l'avons indiquée, d'une manière sommaire, en traitant de l'extraction du plomb, § 816 ; nous n'y reviendrons pas.

La méthode de chloruration a pour but de transformer le sulfure d'argent des minerais en chlorure ; on décompose ensuite ce chlorure, soit par le mercure, qui, séparant les deux éléments de la combinaison, forme avec le chlore un chlorure, et avec l'argent un amalgame d'où l'on retire ce métal par la distillation, soit à l'aide du fer, qui s'empare du chlore et précipite l'argent. En agitant la masse avec du mercure, l'argent se dissout tout entier et peut, comme précédemment, en être séparé par la distillation.

La première méthode, qu'on pratique en Amérique, s'exécute toujours à froid, et la chloruration et l'amalgamation marchent simultanément. Dans la seconde méthode, désignée sous le nom de *méthode saxonne,* et qui est pratiquée à Freyberg, on fait intervenir la chaleur ; en outre, la chloruration et l'amalgamation constituent deux opérations séparées.

§ 884. Pour extraire l'argent par la méthode américaine, on commence par réduire les minerais en poudre fine, et l'on en forme des tas de 500 à 600 quintaux, qu'on dispose sur une aire dallée en pierres. La matière, humectée avec de l'eau, est additionnée de quelques centièmes de sel marin, puis on la fait piétiner par des chevaux, afin de la rendre homogène. Au bout de quelques jours, on y ajoute environ 1 centième d'une pyrite cuivreuse grillée, à laquelle on donne le nom de *magistral,* et qui n'agit ici que par le sulfate de cuivre qu'elle renferme ; on fait piétiner de nouveau la masse, puis on ajoute une première portion de mercure.

L'amalgameur se guide sur l'aspect que prend ce métal, pour juger de la marche de l'amalgamation. La surface de cet amalgame présente-t-elle une couleur grisâtre, et le métal se réunit-il facilement, l'opération marche bien. Si le mercure se réunit difficilement et si sa couleur est foncée, c'est un signe qu'il y a

un excès de magistral, et il est nécessaire d'ajouter une petite quantité de chaux pour en neutraliser les effets fâcheux. Si, au contraire, le mercure conserve toute sa limpidité, c'est une preuve que l'opération ne marche pas, et, dans ce cas, il faut ajouter du magistral. Après un laps de temps qui varie de quinze à trente jours, on ajoute une seconde, puis une troisième portion de mercure; après quoi on procède à l'opération du lavage, qui a pour but de séparer l'amalgame des matières boueuses qui l'accompagnent. On filtre ensuite l'amalgame liquide à travers de grosses toiles, puis on soumet à la distillation l'amalgame solide qui reste pour résidu. Dans ce mode d'extraction, on perd environ 130 kilogrammes de mercure pour 100 kilogrammes d'argent recueilli.

§ 885. La théorie de ce procédé peut s'établir de la manière suivante : Le chlorure de sodium et le sulfate de cuivre se décomposent réciproquement, et donnent naissance à du sulfate de soude et à du protochlorure de cuivre : celui-ci cède la moitié de son chlore à l'argent, qui peut exister libre dans le minerai en passant à l'état de sous-chlorure. Par sa réaction sur le sulfure d'argent, il donne naissance à du sulfure de cuivre et à une nouvelle proportion de chlorure d'argent : le sel marin facilite par sa présence ces diverses réactions. En effet, en dissolvant le chlorure d'argent, il le rend plus facilement décomposable par le mercure; en dissolvant le sous-chlorure de cuivre, il en exalte les propriétés réductrices.

Le protochlorure de cuivre fait donc passer l'argent à l'état de chlorure, en abandonnant la moitié de son chlore; ramené à l'état de sous-chlorure, il réagit sur le chlorure d'argent et met le métal en liberté; quant au mercure, il s'amalgame directement avec l'argent qu'il trouve libre, et indirectement avec celui qui se trouve à l'état de chlorure, et dont il opère graduellement la décomposition.

Tel est le procédé qui fut, pour la première fois, mis en œuvre en 1557, par Bartholomé de Medina, et qu'on suit encore aujourd'hui, malgré toutes les défectuosités qu'il présente. Plusieurs tentatives ont été faites, soit pour le modifier dans quelques-unes de ses parties, soit pour le changer d'une manière radicale; aucune d'elles n'a, jusqu'à présent, été couronnée de succès. Ce qui dis-

tingue ce procédé, c'est de n'exiger l'intervention d'aucun combustible.

§ 886. Dans la méthode saxonne, comme dans la méthode américaine, on se propose de transformer l'argent des minerais en chlorure; pour y parvenir, on grille les minerais réduits en poudre avec 10 pour 100 de leur poids de sel marin, en y ajoutant une certaine quantité de pyrite de fer, dans le cas où celle-ci viendrait à manquer. Par l'action simultanée de la chaleur et de l'air, les sulfures se changent d'abord en sulfates, puis se décomposent plus tard en donnant des acides sulfureux et sulfurique; ce dernier réagit sur le chlorure de sodium et met en liberté de l'acide chlorhydrique, qui transforme les métaux en chlorures. On pulvérise ensuite la matière grillée, après quoi on l'introduit dans des tonnes en bois consolidées par des cercles et des traverses de fer; ces tonnes, dans lesquelles on introduit un poids d'eau qui est sensiblement le tiers du poids du minerai grillé, et une quantité de tôle découpée qui représente le dixième du poids de ce minerai sont mis en mouvement à l'aide d'un mécanisme convenable. On commence par les faire tourner doucement pendant deux heures, après quoi on examine la consistance de la matière boueuse qu'elles renferment. Si la pâte est trop compacte, on y ajoute de l'eau; si elle est trop liquide, on y introduit une quantité convenable de minerai grillé. Cette seconde période de l'opération a pour but de ramener le sesquichlorure de fer à l'état de protochlorure qui, se faisant plus tard aux dépens du mercure, occasionnerait une perte sans aucun profit. On verse alors dans chaque tonne un poids de mercure égal à la moitié de celui du minerai, et l'on remet l'appareil en mouvement. Au bout de vingt heures, on arrête les tonnes, on les remplit entièrement d'eau, puis on les fait tourner encore en diminuant leur vitesse. L'amalgame se sépare alors facilement des boues, qui sont devenues plus fluides. On fait écouler cet amalgame en enlevant une bonde, on le lave, puis on le verse dans des trousses filtrantes en toile.

Il s'écoule du mercure liquide, tandis qu'il reste un amalgame pâteux renfermant environ 5 parties de mercure pour 1 partie d'argent. Cet amalgame est ensuite chauffé convenablement, pour déterminer la volatilisation du mercure.

Le fer joue un rôle considérable dans le procédé saxon; il faci-

lite l'amalgamation, en réduisant le chlorure d'argent; sans l'intervention de ce métal, le mercure serait, comme dans la méthode américaine, l'agent réducteur, et de là résulterait tout à la fois perte de temps et de mercure. Le rendement en argent est plus considérable; néanmoins cette méthode ne saurait être appliquée dans les exploitations du nouveau monde, en raison de la rareté du combustible.

§ 887. Depuis quelques années, et dans quelques localités seulement, on traite des minerais d'argent par voie humide et sans l'intervention du mercure; mais ces procédés sont établis sur une trop petite échelle, et présentent trop peu d'importance pour que nous entrions dans quelques détails à leur égard.

ALLIAGES D'ARGENT.

§ 888. L'argent est rarement employé seul; en effet, en raison de sa mollesse, les ustensiles et les monnaies ou médailles fabriqués avec ce métal pur se déformeraient et s'useraient d'une manière trop rapide par le frottement.

En s'unissant à quelques métaux, il forme des alliages dont les arts tirent un très-bon parti.

Le chrome, le fer et le cobalt ne paraissent pas susceptibles de s'allier à l'argent; du moins lorsqu'on les chauffe avec ce métal, quelle qu'en soit la proportion, on n'obtient qu'une masse hétérogène dans laquelle l'argent se trouve disséminé sous forme de grenailles.

Les alliages de platine et d'argent sont moins blancs et moins ductiles que l'argent; l'acide azotique les attaque et dissout complétement le platine, propriété curieuse, en ce que cet acide n'exerce aucune action sur le métal isolé.

Lorsqu'on introduit dans un verre à pied du mercure, sur lequel on verse une dissolution étendue d'azotate d'argent, l'argent se sépare graduellement en s'unissant au mercure, avec lequel il forme un amalgame régulièrement cristallisé, que les anciens chimistes désignaient sous le nom d'*arbre de Diane*.

De tous les métaux, c'est avec le cuivre qu'il forme les alliages les plus importants. Ces alliages servent à former les monnaies et les différents ouvrages d'orfévrerie. L'addition du cuivre à l'argent

a pour but de rendre ce métal tout à la fois plus dur et moins altérable.

Les alliages le plus communément usités en France présentent des compositions que nous allons résumer dans le tableau suivant :

	Argent.	Cuivre.	Tolérance.
Monnaies............	900	100	$\frac{2}{1000}$
Médailles............	950	50	$\frac{2}{1000}$
Vaisselle et argenterie.	950	50	$\frac{5}{1000}$
Bijouterie............	800	200	$\frac{5}{1000}$

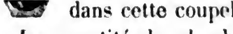
§ 889. L'argent ayant une valeur vénale assez considérable, on conçoit toute l'importance qu'on dut attacher à la recherche de procédés qui permissent de déterminer, avec une très-grande approximation, la teneur en argent d'un alliage formé par ce métal.

L'analyse des alliages d'argent et de cuivre peut s'effectuer à l'aide de deux méthodes : la première s'exécute par voie sèche, et porte le nom de *coupellation;* la seconde est basée sur la précipitation de l'argent de ses dissolutions, et porte le nom de *voie humide*.

L'analyse par coupellation est basée sur la propriété que possède l'argent de ne pas s'oxyder à l'air à la température de sa fusion et de ne pas donner de vapeurs sensibles à cette température, tandis que dans ces circonstances le cuivre s'oxyde d'une manière complète. Mais pour obtenir la séparation totale de ce métal à l'état d'oxyde, il est nécessaire d'y ajouter du plomb, qui, sous l'influence simultanée de la chaleur et de l'air, se transforme en litharge, substance douée de la propriété de dissoudre l'oxyde de cuivre. L'opération se fait dans une petite capsule en phosphate de chaux (*fig.* 201) à laquelle on donne le nom de *coupelle*. L'oxyde de plomb jouit de la propriété de s'imbiber dans la coupelle, entrainant avec lui l'oxyde de cuivre formé, tandis que l'argent reste à l'état métallique dans cette coupelle sous forme de bouton.

Fig. 201.





La quantité de plomb qu'il est nécessaire d'ajouter à l'alliage doit être d'autant plus grande, que sa teneur en cuivre est plus considérable. Il faut, en effet, que la litharge, après avoir dissous l'oxyde de cuivre qui se forme en même temps que lui, présente assez de fluidité pour s'infiltrer dans la coupelle, sans quoi la

litharge recouvrirait le métal : dès lors l'oxydation s'arrèterait et l'essai serait manqué; on dit dans ce cas qu'il est *noyé*.

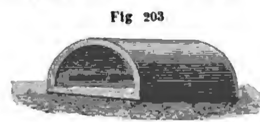
L'essai par coupellation se fait ordinairement sur 1 gramme d'alliage. L'expérience a démontré qu'il fallait ajouter à ce poids, suivant les titres, les quantités de plomb suivantes :

Titre de l'alliage.	Plomb nécessaire à l'affinage de 1 gramme d'argent.
	gr
Argent à 1000	0,5
» 950	3,0
» 900	7,0
» 800	10,0
» 700	12,0
» 600	14,0
» 500	16 à 17
» 400	
» 300	
» 200	
» 100	

§ 890. On connaît d'ordinaire approximativement la teneur en argent de l'alliage dont on veut déterminer le titre exact par un essai fait au dixième, c'est-à-dire en opérant sur $0^{gr},100$ de l'alliage, et coupellant avec 1 gramme de plomb. On procédera donc à l'analyse en ajoutant au gramme d'alliage à essayer le poids de plomb indiqué par la Table précédente. S'agit-il, par exemple, de faire l'analyse d'une monnaie, on introduira dans la coupelle chauffée au rouge 7 grammes de plomb, puis on ajoutera le gramme d'alliage enveloppé dans un fragment de papier.

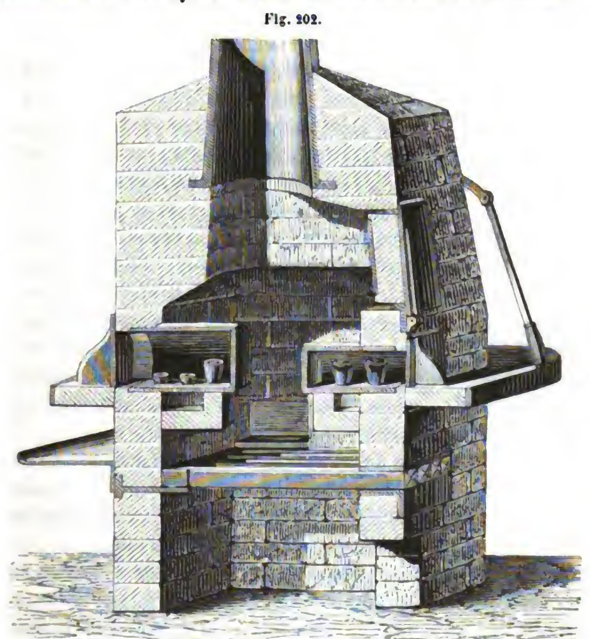
La coupellation s'exécute dans un fourneau particulier qui porte le nom de *fourneau de coupelle*, et qui n'est autre qu'un fourneau à réverbère ordinaire (*fig.* 202), dans le laboratoire duquel on introduit une *moufle* (*fig.* 203) destinée à contenir les coupelles. Cette moufle est en argile et présente la forme d'un berceau demi-cylindrique. Ouverte à son extrémité antérieure, elle est fermée à son extrémité postérieure. De petites fentes longitudinales, disposées latéralement, permettent à l'air de s'introduire

Fig 203



librement dans son intérieur. Afin d'activer le tirage, on surmonte ordinairement d'un cylindre de tôle le réverbère du fourneau.

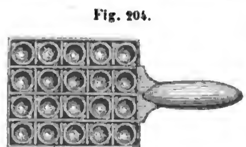
Fig. 202.



Le fourneau étant rempli de coke incandescent, on dispose dans la moufle les coupelles destinées à l'essai; puis, lorsqu'elles ont acquis la température convenable, on y introduit la quantité du plomb indiquée par la Table précédente. Dès que ce métal est en pleine fusion, on y dépose, à l'aide d'une pince, le gramme d'alliage enveloppé dans du papier qui, se décomposant, réduit la petite quantité d'oxyde de plomb qui pourrait exister à la surface du bain. On obtient de la sorte un alliage triple, parfaitement liquide à la température de la moufle. Abandonné à lui-même dans cette atmosphère oxydante, l'alliage s'altère rapidement, le plomb s'oxyde et se transforme en litharge, qui dissout le protoxyde de cuivre formé simultanément et s'introduit dans la coupelle, tandis

qu'on obtient l'argent sous la forme d'un bouton métallique. Pendant toute la durée de l'oxydation, la surface du bain se recouvre d'une pellicule et de petits globules d'oxyde fondu qui s'y meuvent avec une grande rapidité. Au moment où les dernières traces des métaux oxydables vont disparaître, il se manifeste à la surface du globule métallique un phénomène d'irisation, bientôt suivi du phénomène de l'*éclair;* on reconnaît à ce signe que l'opération est terminée. Il faut alors rapprocher graduellement la coupelle de l'ouverture de la moufle; car, si le refroidissement s'effectuait d'une manière trop brusque, il pourrait y avoir projection d'argent; le métal *rocherait,* comme on dit, et l'essai serait manqué. Il est facile de reconnaître si ce phénomène s'est produit, car, dans ce cas, le bouton présente à sa surface des aspérités qui simulent une sorte de végétation. Dès que les coupelles sont refroidies, l'essayeur les introduit par ordre dans un casier (*fig.* 204).

Fig. 204.



Un essai, pour être considéré comme bon, doit présenter les caractères suivants : il faut que le bouton adhère peu à la coupelle, que la surface qui touche la coupelle soit mate, mais unie, tandis que la surface supérieure doit être lisse et brillante.

La température du fourneau exerce une grande influence sur la coupellation; mais bien qu'on ait opéré dans les meilleures conditions, les boutons d'essais ne représentent jamais le titre exact des alliages d'argent et de cuivre : ils donnent constamment un titre inférieur de 1 à 5 millièmes, suivant la température et aussi suivant les divers titres. C'est cette imperfection du procédé d'essai de la coupellation qui a motivé l'emploi d'une Table de compensation, représentant, en millièmes, une partie seulement de la perte d'argent éprouvée, puisque les coupelles contiennent environ le double de la perte obtenue; car les boutons d'essais ne peuvent jamais être parfaitement affinés, et retiennent toujours une quantité de cuivre et de plomb qui représente la moitié de la perte réelle obtenue pendant la coupellation.

C'est pour obvier à cet inconvénient qu'en 1828 Gay-Lussac eut l'heureuse idée de substituer à l'essai par coupellation la méthode par voie humide, qui permet d'apprécier avec certitude, à

un demi-millième près, la quantité d'argent contenue dans un alliage.

§ 891. Cette méthode, simple et rigoureuse, est fondée tout à la fois sur l'insolubilité du chlorure d'argent, sur la solubilité du chlorure de cuivre et l'emploi des liqueurs titrées.

Dissout-on de l'argent pur dans de l'acide azotique et verse-t-on dans cette liqueur un léger excès d'une dissolution de chlorure de sodium, on précipite la totalité de l'argent. Remplace-t-on l'argent pur par un alliage de ce métal et de cuivre, le même phénomène se produit; l'argent est totalement précipité, pourvu que le chlorure de sodium soit employé en proportion suffisante; quant au cuivre, il reste tout entier dans la liqueur.

Or l'expérience directe, aussi bien que les calculs d'équivalents, démontrent que pour précipiter 1 gramme d'argent pur il faut employer $0^{gr},541$ de chlorure de sodium également pur. Si donc on dissout 1 gramme d'alliage monétaire dans un excès d'acide azotique, et qu'on ajoute à la liqueur cette même quantité de chlorure de sodium, il restera dans la liqueur $0^{gr},0541$ de cette substance qui n'auront point servi, si réellement le titre est de $\frac{900}{1000}$. Pour que le poids $0^{gr},541$ de sel marin puisse servir en entier, il faudra donc prendre un poids d'alliage tel, qu'en le supposant à un titre déterminé, il puisse renfermer 1 gramme d'argent pur.

Considérons le cas de l'alliage monétaire : on sait que le titre fixé par la loi est de $\frac{900}{1000}$ avec une tolérance de $\frac{2}{1000}$ au-dessus et au-dessous; il suit de là que l'alliage pour être accepté ne doit pas être au-dessous de $\frac{898}{1000}$. Supposons pour un moment que le titre soit de $\frac{897}{1000}$ seulement; dans cette hypothèse, le calcul nous apprend qu'il faut prendre un poids de cet alliage représenté par

$$\frac{1000}{897} = 1^{gr},1148$$

pour qu'il renferme exactement 1 gramme d'argent fin. Si donc nous dissolvons ce poids d'alliage dans 5 à 6 grammes d'acide azotique et que nous ajoutions à la liqueur une dissolution de chlorure de sodium contenant $0^{gr},541$ de cette substance, il ne devra rester dans la liqueur trace ni d'argent ni de chlorure de sodium; ces deux corps se trouvant en proportions telles, que la décomposition soit complète.

§ 892. Afin de pouvoir apprécier ce titre avec toute la rigueur possible, on prépare dans les hôtels des monnaies deux dissolutions salées, savoir :

1°. Une dissolution normale renfermant $0^{gr},541$ de chlorure de sodium sous un volume de 1 décilitre ;

2°. Une dissolution décime renfermant la même proportion de chlorure de sodium sous un volume de 1 litre.

Il suit de là que 1 centimètre cube de cette dernière dissolution précipite rigoureusement 1 milligramme d'argent.

On prépare, en outre, une dissolution normale d'argent renfermant par litre 1 gramme d'argent pur dissous dans un excès d'acide azotique. S'agit-il de faire l'analyse d'une monnaie, on en pèsera $1^{gr},1148$, qu'on introduira dans un flacon de $\frac{1}{4}$ de litre environ (*fig.* 205) avec 5 à 6 grammes d'acide azotique, et l'on chauffera au bain-marie pour en effectuer la dissolution. Lorsque cette dernière est complète, on y insuffle de l'air afin d'expulser les vapeurs nitreuses; puis, à l'aide d'une pipette disposée d'une manière fixe, on y laisse tomber 1 décilitre de la liqueur normale, après quoi l'on agite violemment afin de rassembler le chlorure d'argent et d'obtenir une liqueur claire. Si le titre est supérieur à celui que nous avons supposé, la liqueur renfermera nécessairement de l'argent, dont on pourra déterminer la proportion en opérant avec la liqueur décime. Pour effectuer cette détermination, on verse dans la liqueur éclaircie par le repos 1 centimètre cube de la liqueur décime (*fig.* 206). S'il se produit un trouble, on agite pour éclaircir, puis on ajoute un nouveau centimètre cube, et l'on continue ainsi jusqu'à ce que l'addition d'un nouveau centimètre cube ne fasse plus apparaître le moindre nuage. Supposons que le quatrième centimètre cube ayant légèrement louchi la liqueur, le cinquième n'ait rien produit, il est évident qu'à moins d'une circonstance fortuite

Fig. 205.

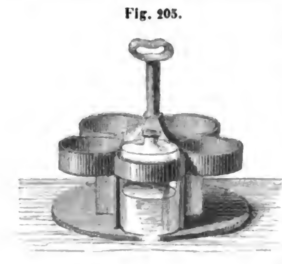
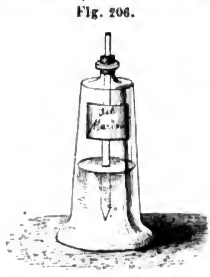


Fig. 206.



le précédent n'a dû produire qu'un effet partiel : on admettra dès lors qu'il a servi pour moitié.

L'hypothèse qui nous a servi de point de départ n'était donc pas exacte ; dans le poids de 1gr,1148 d'alliage que nous avons dissous au moyen de l'acide azotique, il n'entrait pas seulement 1 gramme d'argent, comme nous l'avions supposé, mais bien 1gr,0035 ; nous déduirons par suite le titre de l'alliage au moyen de la proportion suivante :

$$1,1148 : 1^{gr},0035 :: 1000 : x; \quad x = \frac{900,2}{1000}.$$

Si le premier centimètre cube de liqueur décime ajouté n'a produit aucun trouble, il faut en conclure ou que le titre est rigoureusement de $\frac{897}{1000}$, ou qu'il est inférieur, et dès lors il doit être rejeté. Si l'on voulait néanmoins déterminer le titre véritable, on devrait opérer de la manière suivante :

On doit toujours éviter l'emploi du nitrate d'argent pour terminer l'opération et déterminer le titre ; en effet, avec ce réactif, les liqueurs s'éclaircissent très-difficilement, et l'on se trouve exposé presque toujours à trouver un titre inférieur.

Dans le cas donc où la liqueur éclaircie ne précipite pas par la dissolution décime le sel marin, on ne doit jamais chercher à terminer l'opération par des additions successives de la liqueur décime d'argent, centimètre cube par centimètre cube. Il faut ajouter tout de suite 8 à 10 centimètres cubes de cette liqueur décime, afin de pouvoir revenir petit à petit avec la liqueur décime de sel marin, et terminer l'essai par ce dernier réactif.

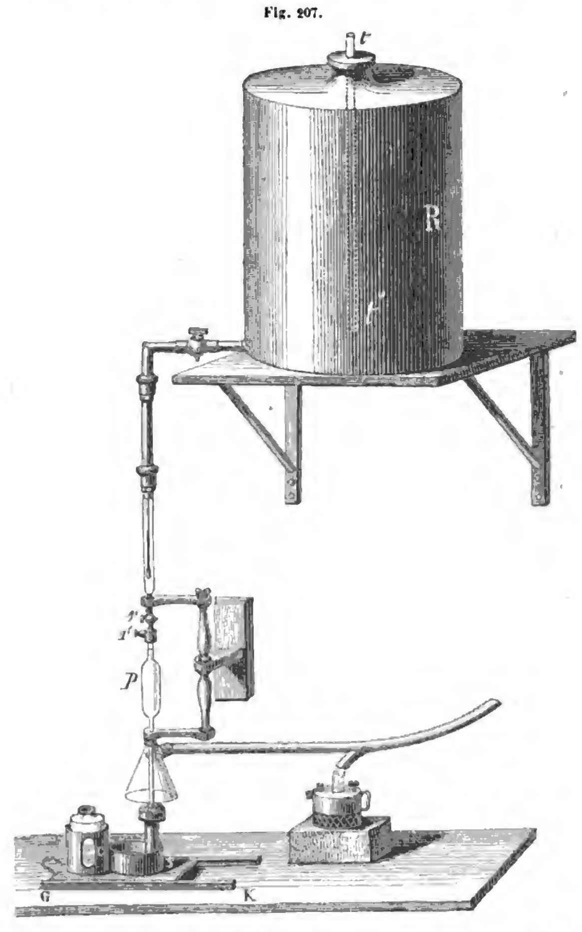
Supposons qu'il ait fallu, dans ce cas, ajouter successivement cinq divisions de la liqueur décime salée, on en conclura que la dernière n'a rien produit et que l'avant-dernière n'a servi que pour moitié, de sorte qu'en réalité dans le poids 1,1148 d'alliage soumis à l'analyse il n'y avait que 1gr — 0,0035 d'argent pur, soit 0gr,9965. On déduira de là le titre comme précédemment à l'aide de la proportion

$$1^{gr},1148 : 0^{gr},9965 :: 1000 : x; \quad x = \frac{894,8}{1000}.$$

Lorsqu'il s'agit de faire un grand nombre de ces essais, ce qui arrive dans les hôtels des monnaies, on se sert d'un réservoir

d'une contenance de 100 litres, dans lequel on introduit la liqueur normale (*fig.* 207). Ce réservoir R, étamé à l'intérieur, est muni

Fig. 207.



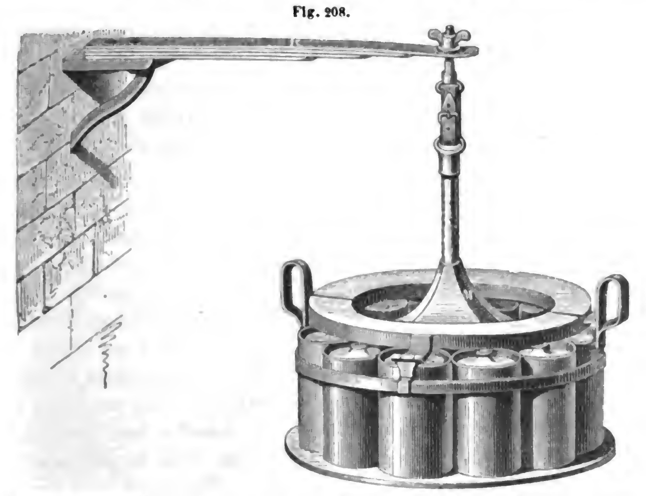
d'un couvercle destiné à empêcher l'évaporation qui modifierait le titre de la liqueur; un tube de Mariotte *tt'* permet seul l'entrée de

l'air. Ce vase, placé à la partie supérieure du laboratoire, communique, à l'aide d'un tube recourbé, avec la pipette *p* qui jauge exactement 1 décilitre de liqueur normale. Dans la partie verticale du tube courbe, on dispose un thermomètre. La pièce métallique qui réunit ce tube à la pipette porte deux robinets *r* et *r'*, dont l'un communique avec l'air extérieur, et l'autre avec le tube qui amène la dissolution.

Le flacon contenant la dissolution azotique de l'alliage étant froid, on l'introduit dans le compartiment C du support S, puis on le fait glisser entre les coulisses GK, de manière à amener son goulot au-dessous de l'ouverture de la pipette, après l'avoir lavée, puis amorcée. On vide alors la pipette entièrement. La dernière goutte y reste adhérente, mais on la néglige, parce que la pipette a été jaugée de manière que le liquide écoulé de plein jet occupe rigoureusement 1 décilitre.

Lorsqu'on a de nombreux essais à effectuer, on introduit les flacons dans un support à compartiments M (*fig.* 208) suspendu

Fig. 208.



à l'extrémité d'un ressort en acier R. Le flacon étant bouché, l'essayeur saisit le support par le manche et le secoue vivement pendant quelques minutes, jusqu'à éclaircissement complet des liqueurs.

CARACTÈRES DES SELS D'ARGENT.

§ 893. Couleur nulle quand l'acide est incolore. Saveur métallique.

Leurs dissolutions donnent :

Avec la potasse et la soude, précipité brun-olivâtre d'oxyde d'argent;

Avec l'ammoniaque, pas de précipité;

Avec les carbonates alcalins, précipité blanc de carbonate d'argent soluble dans un excès de carbonate d'ammoniaque;

Avec l'acide sulfhydrique et les sulfhydrates, précipité noir de sulfure;

Avec le prussiate de potasse, précipité blanc;

Avec l'acide chlorhydrique et les chlorures, précipité blanc caillebotté de chlorure d'argent qui se colore rapidement à la lumière et se dissout intégralement dans l'ammoniaque;

Avec les iodures solubles, précipité jaune d'iodure d'argent qui ne se dissout pas dans l'ammoniaque.

Les dissolutions de sel d'argent sont précipitées par une lame de zinc, de cuivre et par le mercure.

Au chalumeau, dans la flamme intérieure, les sels d'argent mêlés avec du carbonate de soude donnent de petits grains blancs brillants et malléables, sans qu'il se dépose sur le charbon aucun enduit.

QUARANTE-QUATRIÈME LEÇON.

OR. — PLATINE.

Préparation et propriétés de l'or pur. — Combinaisons de l'or avec l'oxygène. — Oxydule. — Sesquioxyde. — Pourpre de Cassius. — Sulfures d'or. — Chlorures d'or. — Cyanures d'or. — Alliages d'or. — Essais des alliages d'or. — Méthode du touchau. — Inquartation. — Procédés de dorure. — Dorure au mercure. — Dorure au trempé. — Dorure galvanique. — Affinage des métaux précieux. — Caractères des sels d'or. — Extraction et propriétés du platine. — Oxydes de platine. — Sulfures de platine. — Chlorures de platine. — Bases platinées de Reiset. — Sels de platine. — Caractères distinctifs des sels de platine.

OR.

§ 894. L'or, tel qu'on le trouve dans le commerce, n'est jamais pur; comme on ne saurait l'employer seul en raison de sa grande mollesse, on l'allie d'ordinaire à d'autres métaux, et principalement à l'argent et au cuivre. Sa rareté d'une part, sa belle couleur et son inaltérabilité de l'autre, le firent considérer par les alchimistes comme le roi des métaux, comme le métal le plus parfait; de là leurs tentatives multipliées pour opérer la transmutation des autres métaux en or.

On peut le retirer à l'état de pureté des monnaies ou des bijoux; à cet effet, on les dissout dans l'eau régale, puis on évapore la dissolution jusqu'à siccité, pour chasser l'acide en excès. On reprend le résidu par l'eau chargée d'acide chlorhydrique, et, après avoir filtré la dissolution, dans le but de séparer le chlorure d'argent, on la traite par un excès de sulfate de protoxyde de fer. L'or se précipite alors sous la forme d'une poudre brune; on décante le liquide surnageant, et on le remplace par de l'acide chlorhydrique qu'on laisse séjourner pendant quelque temps au contact du précipité. On le recueille enfin sur un filtre, on le lave, puis on le fait fondre avec du nitre et du borax dans un creuset, au fond duquel il vient se rassembler en culot.

M. Levol conseille d'ajouter à la dissolution d'or un excès de chlorure d'antimoine dissous dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'eau; l'or se précipite, au bout de quelques heures, sous forme de petites lames cohérentes qui se rassemblent rapidement. On lave le dépôt, comme précédemment, avec de l'acide chlorhydrique, puis à l'eau distillée, enfin on le fond avec du nitre et du borax.

§ 895. A l'état de pureté, l'or possède une couleur jaune caractéristique. C'est le plus malléable et le plus ductile des métaux. 5 centigrammes d'or peuvent s'étirer en un fil de 162 mètres de longueur; on peut le réduire en feuilles de $\frac{1}{1000}$ de millimètre d'épaisseur. Dans cet état il est transparent et laisse passer une lumière verte. Un fil d'or de 64 centimètres de long sur $\frac{2}{5}$ de millimètre de diamètre, peut supporter un poids de 8 kilogrammes sans se rompre. Sa densité est de 19,5. Il fond à la température d'environ 1100 degrés du thermomètre à air. On peut le chauffer à la température la plus élevée que produisent les meilleures forges sans qu'il émette de vapeurs sensibles; mais le fait-on traverser par la décharge d'une forte batterie électrique, ou le maintient-on entre les deux charbons qui terminent l'extrémité des conducteurs d'une pile galvanique puissante, il se volatilise au point qu'une feuille d'argent, placée à une petite distance, se trouve dorée; une feuille de papier, placée dans les mêmes circonstances, se recouvre d'une poussière d'or très-divisée qui la colore en brun. Il est susceptible de cristalliser par fusion; si on laisse refroidir lentement une grande masse d'or et qu'on décante la partie demeurée liquide après que les bords sont solidifiés, les cristaux qui se sont formés affectent la forme de pyramides courtes à quatre faces. On rencontre souvent l'or natif en cristaux très-nettement définis.

L'or précipité par voie humide possède une couleur brune qui varie cependant suivant la méthode employée pour opérer la précipitation. Comprimé fortement, il se soude à la manière du fer et du platine. Lorsqu'il a été fondu avec du borax, il est plus pâle que lorsqu'il a été fondu avec du nitre ou du sel marin.

L'oxygène n'exerce d'action sur l'or à aucune température. L'acide sulfhydrique ne le ternit pas. L'acide sulfurique, l'acide azotique et l'acide chlorhydrique ne lui font subir aucune altération; ces deux derniers acides réunis pour former l'eau régale le dissolvent

très-facilement et donnent naissance à du sesquichlorure d'or Au^2Cl^3. Si l'on ajoute à l'acide chlorhydrique une substance qui soit susceptible de lui faire abandonner du chlore, telle que le bioxyde de manganèse, le peroxyde de plomb, l'or se dissout. Le chlore, le brome l'attaquent rapidement, même à froid; l'iode n'agit sur lui que très-faiblement.

Les alcalis caustiques ne l'attaquent pas, même sous l'influence d'une température élevée, pourvu que l'oxygène n'intervienne pas; dans ce cas, il se forme un aurate.

On emploie l'or très-divisé pour décorer le verre ou la porcelaine. On l'obtient à cet état en précipitant sa dissolution par le sulfate de protoxyde de fer.

Sous forme de feuilles très-minces, il est employé par les doreurs sur bois.

OXYDULE D'OR.

§ 896. L'oxydule d'or se prépare en traitant du sous-chlorure d'or par une dissolution étendue de potasse caustique, en évitant l'élévation de la température. Il se forme un précipité noir-violacé que l'on sépare par la filtration. On l'obtient encore en ajoutant à de l'azotate de protoxyde de mercure une dissolution de chlorure d'or que l'on a privée d'acide en l'évaporant préalablement à siccité. Si l'on ajoute à du chlorure d'or des infusions végétales ou des acides organiques additionnés de potasse caustique en excès, il se forme également un précipité d'oxydule d'or.

Le protoxyde d'or à l'état d'hydrate est une poudre d'un violet foncé; desséché, il a le même aspect que le poupre de Cassius. A + 25 degrés, il se décompose en oxygène et en or métallique. La lumière solaire le décompose très-rapidement. Il est insoluble dans l'eau.

Les oxacides sont sans action sur lui; l'acide chlorhydrique le décompose en or métallique et sesquichlorure Au^2Cl^3. L'ammoniaque produit un précipité violet qui détone, mais moins vivement que l'or fulminant jaune. Les propriétés de ce corps sont, du reste, fort peu connues.

La composition de cet oxyde se représente par la formule

$$Au^2O.$$

SESQUIOXYDE D'OR.

§ 897. Cet oxyde, que l'on désigne le plus ordinairement sous le nom d'*acide aurique*, en vertu de la propriété qu'il possède de s'unir aux bases, se prépare en faisant digérer une dissolution de sesquichlorure d'or avec un léger excès de magnésie; l'oxyde se précipite et se mêle à l'excès de cette base: en traitant le mélange par l'acide azotique, qui dissout la magnésie seule, on obtient le sesquioxyde d'or pur.

Dans ces dernières années, M. Fremy a proposé de préparer le sesquioxyde d'or par un procédé beaucoup plus simple et plus commode; il consiste à faire bouillir le chlorure d'or avec de la potasse en excès jusqu'à ce que la liqueur soit en partie décolorée, et à traiter ensuite la dissolution par un excès d'acide sulfurique. Il se produit un précipité qu'on fait dissoudre dans de l'acide azotique concentré; en ajoutant de l'eau à la dissolution azotique, le sesquioxyde d'or se précipite de nouveau; on le lave jusqu'à ce qu'il ne renferme plus trace d'acide.

Le sesquioxyde d'or hydraté présente l'aspect d'une poudre tantôt jaune, tantôt brune; chauffé à + 100 degrés, il change de couleur et devient noir; à 250 degrés, il se décompose en or métallique et en oxygène. C'est un corps assez instable, qui se décompose rapidement à la lumière solaire; il se décompose même à l'obscurité, en se recouvrant d'une pellicule d'or. Il est réduit par les acides organiques, l'alcool, etc., en or et en oxydule: on utilise souvent cette propriété pour produire cet oxyde; sa formule est

$$Au^2O^3.$$

L'acide chlorhydrique le dissout en le transformant en sesquichlorure. Les oxacides ne forment pas avec lui de combinaisons définies. Il n'en est pas de même de la potasse et de la soude; le sesquioxyde d'or se combine avec ces bases, et c'est de cette propriété qu'il tire son nom d'*acide aurique*. La combinaison de l'acide aurique avec la potasse se sépare, par l'évaporation dans le vide, sous la forme de petites houppes soyeuses. Ce sel se dissout en forte proportion dans l'eau, qu'il colore en jaune. Chauffé au rouge, il se décompose en or métallique, en dégageant de l'oxygène. En partant de l'aurate de potasse, il est très-facile d'obtenir,

par double décomposition, tous les aurates métalliques qui sont insolubles. La composition de l'aurate de potasse cristallisé se représente par la formule

$$Au^2O^3, KO + 6HO.$$

Quand on verse du sulfite de potasse dans de l'aurate de la même base, il se forme un précipité jaune, cristallisé en longues aiguilles. C'est un sel double auquel M. Fremy donne le nom d'*aurosulfite de potasse;* il a pour formule

$$KO, Au^2O^3 + 4(KO, SO^2) + 5HO.$$

Quand on verse de l'ammoniaque en excès dans du sesquichlorure d'or, il se forme un précipité jaune-brunâtre qui, lavé convenablement et séché lentement au bain-marie, détone avec violence.

Si on laisse digérer le composé précédent avec de l'ammoniaque en excès additionnée de potasse caustique, le chlore qui y existait se trouve enlevé par la potasse, et le précipité prend une teinte plus brune; après la dessiccation, il acquiert une couleur pourpre. On doit apporter les plus grandes précautions dans la préparation de cette substance; à 100 degrés, elle détone avec une force d'explosion telle, que si l'expérience a été faite sur une lame métallique, celle-ci se trouve percée; elle détone sous le choc du marteau, par le plus léger frottement, et quelquefois spontanément. C'est donc un corps qui ne doit être manié qu'avec les plus grandes précautions. M. Dumas lui assigne la formule

$$Au^2O^3, 2AzH^3 + HO.$$

POURPRE DE CASSIUS.

§ 898. Ce produit, découvert en 1683 par *Cassius,* qui lui donna son nom, paraît être un composé d'or, d'étain et d'oxygène. Le meilleur procédé pour l'obtenir, consiste à dissoudre 20 grammes d'or dans 100 grammes d'une eau régale faite avec 4 parties d'acide chlorhydrique et 1 partie d'acide azotique; la dissolution, évaporée jusqu'à siccité pour chasser l'excès d'acide, est reprise par une quantité d'eau suffisante pour former un volume de 750 centimètres cubes : on place dans la liqueur quelques lames

d'étain ; bientôt elle se colore en brun et ne tarde pas à laisser déposer un précipité d'un beau pourpre. Quand les liqueurs conservent une coloration brune, on y ajoute une dissolution concentrée de sel marin, qui produit alors un nouveau précipité.

En traitant à chaud de l'oxydule d'or par le stannate de potasse, on obtient également un très-beau pourpre.

Ces deux procédés donnent un produit dont la composition est constante ; elle se représente par la formule

$$3(SnO^2), Au^2O, 4HO.$$

Il est employé dans la peinture sur porcelaine et pour colorer les verres en rose, en violet ou en grenat.

COMBINAISONS DE L'OR AVEC LE SOUFRE.

§ 899. L'or forme avec le soufre deux combinaisons : l'une qui correspond à l'oxydule, et l'autre au sesquioxyde.

Le sulfure d'or Au^2S s'obtient en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution bouillante de chlorure d'or ; il se forme un précipité brun très-foncé, qui devient presque noir par la dessiccation. Ce sulfure, chauffé au rouge, dégage des vapeurs de soufre et laisse de l'or comme résidu.

§ 900. Le sulfure Au^2S^3 se forme quand on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution froide de chlorure d'or. On l'obtient encore en fondant ensemble du persulfure de potassium avec de l'or en excès ; la masse, dissoute dans l'eau et traitée par un acide, laisse précipiter le sulfure. Ce précipité est de couleur jaune-brun ; chauffé à une douce chaleur, il abandonne son soufre. Il se dissout dans la potasse caustique, en abandonnant de l'or métallique.

COMBINAISONS DE L'OR AVEC LE CHLORE.

§ 901. Quand on dissout de l'or dans de l'eau régale, et qu'on évapore la dissolution à une douce température, il se dépose, par le refroidissement, de longues aiguilles jaune clair, qui attirent l'humidité de l'air. Ces cristaux constituent un chlorhydrate de *sesquichlorure d'or acide*. Si, au lieu de laisser cristalliser la dissolution, on l'évapore jusqu'à ce qu'elle se solidifie et commence

à dégager du chlore, elle se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline rouge foncé de *sesquichlorure d'or,* qui attire l'humidité de l'air et se résout en un liquide de même couleur.

Le sesquichlorure d'or est soluble dans l'alcool et dans l'éther : l'éther possède, à l'égard de ce sel, un pouvoir dissolvant plus considérable que celui de l'eau ; si l'on verse de l'éther dans une dissolution aqueuse de chlorure d'or, et qu'on l'agite pendant très-peu de temps, l'éther s'empare, en effet, de la presque totalité du sel dissous dans l'eau. La dissolution du sesquichlorure d'or dans l'éther, connue depuis longtemps, était employée en médecine sous le nom d'*or potable.* Cette dissolution éthérée neutre sert à dorer les objets en acier ; il suffit de les tremper dans ce liquide pour qu'ils se recouvrent immédiatement d'une mince couche d'or.

Les acides organiques décomposent le chlorure d'or ; il se produit de l'or métallique. Si l'acide est saturé par un alcali, la réduction est plus prompte.

La formule du sesquichlorure d'or est

$$Au^2Cl^3.$$

Si l'on chauffe lentement ce produit en le maintenant à la température de l'étain fondant, et le remuant continuellement jusqu'à ce qu'il ne dégage plus de chlore, on obtient alors un chlorure d'or que l'on représente par la formule

$$Au^2Cl.$$

Ce composé se présente sous la forme d'une masse saline, blanche, légèrement jaunâtre, insoluble dans l'eau. Traité par l'eau bouillante, il se décompose instantanément.

§ 902. Le sesquichlorure d'or forme, avec un grand nombre de chlorures métalliques, de véritables composés salins, des *chloro-sels,* dans lesquels il joue le rôle d'acide : on les désigne sous le nom de *chloro-aurates.*

COMBINAISONS DE L'OR AVEC LE CYANOGÈNE.

§ 903. Le cyanure d'or Au^2Cy s'obtient en traitant une dissolution de cyanure double de potassium et d'or par l'acide chlorhydrique en quantité suffisante. La dissolution laisse déposer des

cristaux grenus jaunes pendant l'évaporation. Il se précipite en même temps du cyanure de potassium, que l'on sépare par des lavages à l'eau; il faut avoir soin d'opérer à l'abri du contact de la lumière.

Si l'on traite par l'acide chlorhydrique étendu le cyanure d'or et d'argent, en ayant soin de ne pas décomposer le cyanure d'argent, le cyanure d'or Au^2Cy^3 se dissout dans l'eau, et en évaporant la dissolution dans le vide au-dessus d'une capsule renfermant de la chaux vive ou de la potasse caustique, on obtient un résidu jaunâtre que l'on reprend par l'alcool. Par l'évaporation de la dissolution alcoolique, le cyanure cristallise sous forme de tables.

Ces deux cyanures forment, avec les autres cyanures métalliques, des sels doubles.

ALLIAGES D'OR.

§ 904. L'or s'unit avec plusieurs métaux; nous n'examinerons ici que les alliages qu'il forme avec le cuivre et l'argent. Ces alliages, plus fusibles que l'or pur, sont employés à la fabrication des monnaies et des bijoux.

Nous allons donner, dans un tableau, la composition de ces différents alliages, en mettant en regard la tolérance accordée par la loi.

	Titre.	Tolérance.
Monnaie	$\frac{900}{1000}$	$\frac{2}{1000}$
Médailles	$\frac{916}{1000}$	$\frac{2}{1000}$
Bijoux	$\frac{750}{1000}$, $\frac{840}{1000}$, $\frac{920}{1000}$	$\frac{3}{1000}$

La soudure de la bijouterie d'or se fait avec un alliage de 5 parties d'or et 1 de cuivre. Cet alliage présente une couleur qui tire sur le rouge. Ce résultat s'observe dans tous les alliages où la proportion du cuivre est un peu considérable. En ajoutant à l'or une

certaine quantité d'argent, on le verdit; l'or vert des bijoutiers est, en effet, un alliage dans lequel on fait entrer une certaine quantité d'argent.

On donne aux bijoux la mise en couleur, en dissolvant le cuivre qui se trouve à la surface, à l'aide de l'opération suivante : On commence par chauffer les objets au rouge sombre; puis, lorsqu'ils sont refroidis, on les fait séjourner pendant un certain temps dans une pâte formée d'un mélange de nitre, d'alun, de sel marin et d'eau. Le chlore, devenu libre, dissout du cuivre, de l'argent et de l'or, mais ce dernier métal en moindre quantité. On termine l'opération en polissant la surface à l'aide du brunissoir.

§ 905. La valeur vénale de l'or étant très-considérable, on comprend qu'on ait dû fixer, par une loi, le titre de ces alliages, et de plus rechercher des méthodes d'analyse d'une précision telle, qu'on pût déterminer leur teneur en or avec une très-grande approximation.

Les bijoux d'une petite dimension ne sauraient être essayés par le procédé que nous allons décrire plus bas sans être entièrement détruits, il faut donc leur appliquer une méthode particulière, au moyen de laquelle on ne leur fasse éprouver aucun dommage. A cet effet, on soumet les bijoux à des épreuves qui, tout en ne leur faisant subir aucune altération, permettent, avec une certaine habitude, de déterminer ce titre avec une approximation d'un centième. Cette méthode, qu'on désigne sous le nom d'*essai par le touchau*, consiste à frotter l'objet sur une pierre quartzeuse très-dure, colorée en bleu noirâtre, qu'on désigne sous le nom de *pierre de touche;* le bijou laisse une trace qui permet à l'essayeur de juger approximativement du titre d'après sa couleur et d'après la manière dont elle se comporte lorsqu'on la mouille avec une eau régale formée de 98 parties d'acide azotique de 1,34 de densité et de 2 parties d'acide chlorhydrique du commerce.

Afin d'apprécier exactement le titre, l'essayeur se sert d'une étoile qui porte le nom de *touchau,* aux extrémités des rayons de laquelle on a soudé des alliages de titres parfaitement déterminés. Supposons que l'essayeur veuille reconnaître si le titre accusé par le fabricant est bien de $\frac{750}{1000}$. Il frottera le bijou sur la pierre de touche; à gauche de ce trait il en formera un second avec l'alliage à $\frac{740}{1000}$, placé à l'une des extrémités d'un rayon du touchau; à la

droite il formera un trait avec l'alliage à $\frac{760}{1000}$, situé à l'extrémité d'un autre rayon. Il comparera ces traits, puis il promènera sur eux une petite quantité de l'eau régale précédente, retenue à l'extrémité du bouchon, terminé en pointe effilée, qui sert à fermer le flacon qui la contient, puis il examinera la couleur que prend l'acide sur chacune de ces traces, et la manière dont elles sont attaquées.

Ce mode d'essai n'est susceptible que d'une très-faible approximation, et, de plus, il exige une très-grande habileté de la part de l'expérimentateur : on ne saurait donc l'employer lorsqu'il s'agit de déterminations rigoureuses.

§ 906. Pour faire l'analyse exacte d'un alliage d'or et de cuivre, on le coupelle avec du plomb, en suivant la méthode que nous avons décrite pour l'analyse des monnaies d'argent par voie sèche. Si l'alliage ne renferme que du cuivre et de l'or, on peut considérer le bouton, résidu de la coupellation, comme représentant assez approximativement la quantité d'or pur qui entre dans l'alliage; mais si celui-ci renferme de l'argent, ce métal reste dans le bouton, et l'on obtient de la sorte des résultats entachés d'erreur. De plus, alors même que l'alliage ne contient pas d'argent, cette méthode fournit des résultats inexacts, en ce qu'un peu d'or peut s'imbiber dans la coupelle, tandis qu'une certaine quantité de cuivre et de plomb peut rester dans le bouton.

Pour obvier à cet inconvénient, on ajoute à l'alliage une certaine quantité d'argent, puis on le passe à la coupelle; on obtient finalement alors un bouton formé d'or et d'argent, qu'on traite par un excès d'acide azotique, pour enlever ce dernier métal. Mais ici se présente une difficulté sérieuse : si la quantité d'argent qui entre dans le bouton est trop faible, l'acide azotique ne l'attaque qu'imparfaitement, et même, par une ébullition prolongée, on ne parvient pas à dissoudre la totalité de ce métal; si l'argent est en quantité trop forte, l'alliage est complétement attaqué, l'argent est entièrement dissous, mais l'or se dépose à l'état pulvérulent, et il est à craindre qu'on n'en perde dans le dosage.

De nombreux tâtonnements ayant appris qu'un alliage formé de 3 parties d'argent et 1 partie d'or, traité par un excès d'acide azotique, abandonnait à ce réactif la totalité de l'argent qu'il renferme, tout en conservant son aspect primitif sans qu'il se sépare

la moindre trace d'or sous forme de poussière, on procède de la manière suivante dans les hôtels des monnaies pour faire ces essais.

Supposons qu'on ait à faire l'analyse d'un alliage d'or quelconque; on commencera par déterminer son titre approximatif, au moyen du touchau, puis on lui ajoutera une quantité d'argent triple de celle de l'or qui y est contenu, et enfin une proportion de plomb indiquée par les Tables. Cette opération porte le nom d'*inquartation*.

La proportion de plomb qu'il faut ajouter à l'alliage varie, en effet, avec son titre. Ces proportions sont indiquées dans le tableau suivant :

Titres de l'or allié au cuivre.	Quantités de plomb nécessaires pour enlever complétement le cuivre par coupellation.
1000 millièmes	1 partie.
900 »	10 »
800 »	16 »
700 »	22 »
600 »	24 »
500 »	26 »
400 »	34 »
300 »	34 »
200 »	34 »
100 »	34 »

§ 907. Considérons une monnaie d'or dont le titre est de $\frac{900}{1000}$. On pèsera $0^{gr},500$ d'alliage contenant, d'après le titre légal, $0^{gr},450$ d'or fin; il faudra donc, pour opérer l'inquartation, ajouter $1^{gr},350$ d'argent, qu'on place avec le $\frac{1}{2}$ gramme de monnaie dans un cornet de papier, et l'on emploie 5 grammes de plomb.

On commence par introduire le plomb dans une petite coupelle disposée dans la moufle du fourneau, et dont la température est portée au rouge; puis, lorsque le métal est en pleine fusion, on y introduit le petit cornet de papier renfermant le mélange d'argent et d'alliage. La coupellation s'effectue comme à l'ordinaire; elle exige même moins de précaution que pour les monnaies d'argent, car, dans ce cas, on n'a pas à craindre le rochage; il est nécessaire, néanmoins, de retirer les coupelles après le phénomène de l'éclair, pour éviter des pertes par volatilisation. Quand le bouton est refroidi, on le retire de la coupelle, on brosse la

partie qui se trouvait en contact avec le fond, puis on l'aplatit sur un tas d'acier, de manière à lui donner la forme d'un petit disque. On recuit ce dernier dans la moufle, après quoi on l'amène à l'état de feuille mince, à l'aide de deux ou trois laminages successifs; on recuit ces lames, puis on les roule pour leur donner la forme de cornets. On introduit enfin ces cornets dans un petit matras d'essayeur (*fig.* 209) renfermant 30 grammes d'acide azotique à 22 degrés Baumé, que l'on fait bouillir pendant dix minutes; on décante

Fig. 209.

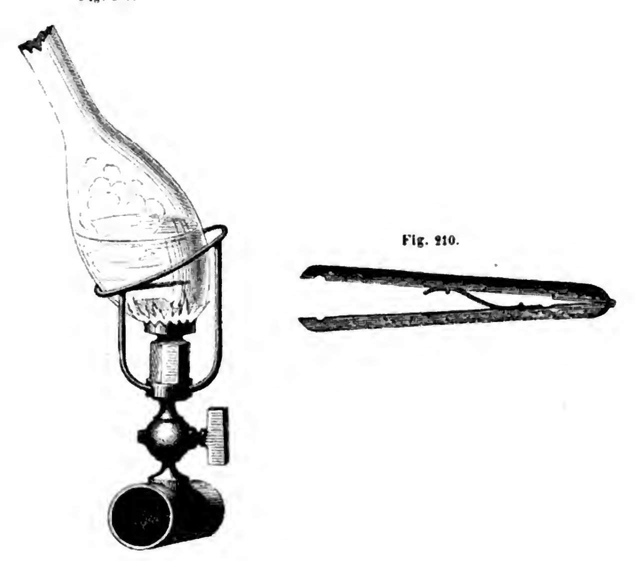


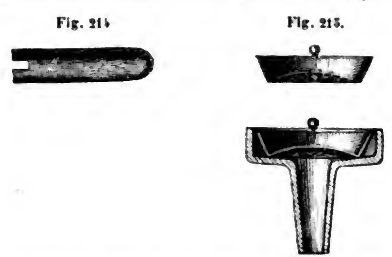
Fig. 210.

l'acide, qu'on remplace par une proportion un peu moindre d'acide azotique à 32, et l'on fait bouillir le cornet avec cet acide à deux reprises différentes pendant une durée de dix minutes chaque fois, après quoi on décante l'acide en saisissant le matras avec une pince en bois (*fig.* 210), et on lave à plusieurs reprises, avec de l'eau distillée, le petit cornet d'or, qui a conservé la forme de l'alliage. On remplit alors le matras d'eau, on le renverse dans un petit creuset de terre, et, après avoir enlevé la presque totalité du

liquide par décantation, on le porte dans la moufle afin de lui donner une cohésion suffisante pour qu'on puisse le manier sans craindre de le briser. L'or ainsi calciné est pesé exactement, ce qui permet d'obtenir le titre de l'alliage à un demi-millième près.

Comme dans les hôtels des monnaies on fait un grand nombre de ces essais à la fois, on a trouvé beaucoup plus commode de remplacer le charbon, qui chauffe d'une manière inégale, par la flamme du gaz. RR' est une rampe à laquelle sont adaptés un grand nombre de becs (*fig.* 211, 212, 213, *Pl. VIII*); elle communique, à l'aide d'un conduit C, avec un gazomètre; une clef de bois (*fig.* 214) permet d'ouvrir ou de fermer les robinets. F et F' sont deux flacons renfermant, l'un de l'acide azotique à 32 degrés,

Fig. 214 Fig. 215.



l'autre l'eau distillée destinée au lavage. M, M', M",..., sont les matras qui contiennent les cornets. G, G', G" sont des flacons dans lesquels viennent se rendre, à l'aide de tubes de porcelaine P, P', P" communiquant avec des godets K, K', K" (*fig.* 215), les liqueurs renfermant l'azotate d'argent provenant de la première attaque, l'acide azotique résultat des deux traitements suivants et les eaux de lavage.

DORURE.

§ 908. L'or, en raison de sa belle couleur et de son inaltérabilité, fut de tout temps employé pour recouvrir des métaux usuels, tels que fer, cuivre, bronze, etc. On peut, pour exécuter cette dorure, employer divers procédés; le plus ancien, connu sous le nom de *dorure au mercure*, et dont on trouve une description dans Pline, s'exécute en faisant usage d'un amalgame d'or qu'on obtient en triturant 8 parties de mercure avec 1 partie d'or en feuilles; lorsque la dissolution est complète, on comprime la masse pour faire

écouler le mercure excédant; on obtient de la sorte une substance pâteuse renfermant environ 2 parties de mercure pour 1 partie d'or. Il suffit de frotter la surface des objets avec cet amalgame et de les soumettre ensuite à l'action de la chaleur, afin de volatiliser le mercure, pour produire la dorure.

Avant d'appliquer l'amalgame d'or à la surface des objets à dorer, il est important de leur faire subir des opérations préliminaires dont le but est de débarrasser la surface du métal des impuretés qui sont la conséquence du travail auquel il a été préalablement soumis, et qui s'opposeraient à ce que l'amalgame pût s'appliquer d'une manière uniforme.

A cet effet, on chauffe le métal au rouge, afin de détruire les matières organiques déposées à sa surface par les opérations antérieures qu'on lui a fait subir, mais en même temps il s'y forme une couche d'oxyde. En immergeant le métal chaud dans de l'acide sulfurique étendu, une partie de l'oxyde se détache sous forme d'écailles; l'autre se dissout dans l'acide; on donne à cette opération le nom de *dérochage*. Souvent, au sortir de ce bain, on plonge pendant quelques instants les objets à dorer dans de l'acide azotique concentré, afin d'obtenir un décapage plus parfait; cette seconde opération porte le nom de *ravivage*. L'objet ayant été lavé, puis séché, on dépose à sa surface l'amalgame à l'aide d'un *gratte-brosse*, après l'avoir préalablement plongé dans une dissolution d'azotate de mercure. Enfin, lorsqu'il a été frotté dans toutes ses parties avec le gratte-brosse, on le chauffe sur une grille en fer au moyen d'un feu de charbon. Cette opération doit se faire sous une cheminée tirant bien, afin de soustraire les ouvriers à l'action dangereuse des vapeurs mercurielles. On achève l'opération en frottant l'objet avec une brosse trempée dans du vinaigre, et l'on polit avec le brunissoir les parties qui doivent devenir brillantes.

Ce procédé de dorure présente un grave inconvénient, en ce qu'on n'est pas maître de la quantité d'or que l'on dépose à la surface des objets à dorer; mais il offre un avantage en ce qu'il se produit un véritable alliage entre l'or et le métal qu'il recouvre : ce n'est pas une simple superposition, il y a véritablement pénétration; aussi cette dorure présente-t-elle une très-grande solidité.

Cette méthode, quoique fort simple, n'est néanmoins applicable

qu'aux métaux qui sont attaqués par le mercure, et dont le point de fusion est supérieur à la température de volatilisation de ce métal. On l'emploie pour dorer l'argent, le cuivre, le laiton et le bronze : on pourrait l'employer également pour dorer le fer, à la condition, toutefois, de recouvrir préalablement ce métal d'une couche de cuivre.

§ 909. Dans ces dernières années, on a substitué à la dorure au mercure deux procédés qui présentent, il est vrai, l'avantage de ne déposer qu'une couche excessivement mince d'or à la surface des objets, mais qui n'offrent pas, en revanche, à beaucoup près la même solidité que la dorure précédente.

Le premier procédé, qu'on désigne sous le nom de *dorure au trempé*, s'applique spécialement aux bijoux de cuivre et objets divers qui ne sont pas soumis à des frottements journaliers. A cet effet, on se sert d'un bain qu'on prépare en dissolvant 100 grammes d'or dans une eau régale formée de 250 grammes d'acide azotique à 36 degrés, de 250 grammes d'acide chlorhydrique du commerce et 250 grammes d'eau; d'une autre part, on introduit dans une marmite de fonte dorée à l'intérieur 3 kilogrammes de bicarbonate de potasse et 20 litres d'eau. Quand la dissolution de l'or dans l'eau régale est complète, on verse la liqueur dans une grande capsule, et l'on y ajoute successivement les 3 kilogrammes de bicarbonate de potasse. On remet de nouveau le liquide dans la marmite de fonte, et l'on fait bouillir pendant deux heures en remplaçant l'eau au fur et à mesure qu'elle s'évapore.

Le bain étant ainsi préparé, on y introduit les objets qui ont été successivement dérochés, puis ravivés, après toutefois les avoir préalablement plongés dans une dissolution d'azotate de mercure.

Quand les objets sont restés dans le bain d'or pendant environ une demi-minute, ils ont fixé toute la quantité de ce métal qu'ils sont susceptibles de prendre; un contact plus prolongé ne présenterait aucun avantage. On les retire alors, on les lave à grande eau, puis on les sèche dans de la sciure de bois chaude; on termine l'opération par la mise en couleur, opération dont le but est de donner à l'or plus de brillant et d'éclat, et qui consiste à plonger les objets dorés dans un mélange de 6 parties de nitre, 2 de sulfate de fer et 1 de sulfate de zinc, qu'on dissout dans une petite quantité d'eau bouillante.

Lorsque les objets sont restés quelque temps dans ce bain, on les retire, on les chauffe sur un feu clair, puis on les lave finalement à grande eau.

Le brillant ou le mat s'obtient suivant le décapage des métaux. Pour obtenir le mat, il faut plonger le métal déjà décapé dans une liqueur formée de parties égales d'acide sulfurique et d'acide azotique, auxquels on ajoute une certaine quantité de sulfate de zinc.

Ce procédé, quoique très-simple et qui convient très-bien aux objets estampés, ne saurait s'appliquer à la dorure des fontes de bronze; on ne peut également s'en servir pour les grosses pièces : il n'est applicable qu'aux petits objets qui ne sont pas soumis à l'action d'une friction continuelle, mais il a le grand avantage de n'employer qu'une très-petite quantité d'or, et convient, par suite, aux produits qu'on veut livrer à de très-bas prix.

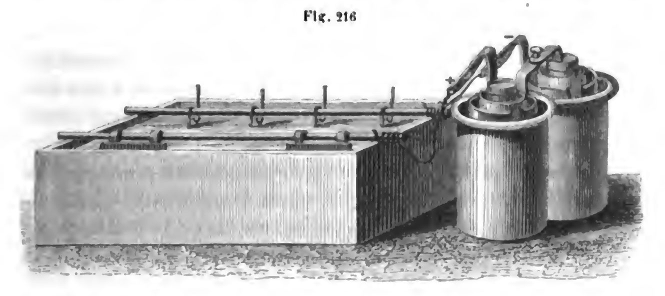
§ 910. La méthode que nous allons décrire, et qu'on désigne sous le nom de *dorure galvanique*, est celle qu'on emploie le plus fréquemment. Elle présente le grand avantage de pouvoir s'appliquer à tous les métaux; elle permet, en outre, de déposer à la surface du métal une couche d'or aussi épaisse que l'on veut, et de donner un dépôt qui adhère très-fortement.

Les bains que l'on emploie pour ces procédés de dorure doivent avoir une légère réaction alcaline; si l'on employait une liqueur acide, l'or n'adhérerait pas, ou du moins n'adhérerait que par places. Le bain dont on fait le plus généralement usage consiste en une dissolution de cyanure d'or, soit dans du cyanure de potassium, soit dans une dissolution de prussiate jaune de potasse. L'objet qu'on veut dorer étant mis en communication avec le pôle négatif de la pile, l'or dissous dans la liqueur s'y dépose graduellement. Afin d'éviter que la liqueur ne s'appauvrisse en or, et pour que les conditions soient les mêmes à toutes les époques de l'expérience, on dispose au pôle positif une lame d'or qui se dissout à mesure que de l'or se dépose au pôle négatif : il est bien entendu qu'avant d'être plongés dans le bain à dorer, les objets doivent être soumis au dérochage comme dans la dorure au trempé; mais ici l'opération du ravivage ne paraît pas nécessaire. La température du bain doit rester constante entre 15 et 30 degrés; il faut éviter de chauffer trop fortement le bain, car, dans ce cas, le dépôt d'or serait trop

rapide, et ne présenterait pas par suite une adhérence suffisante. La quantité d'or déposée sur l'objet est, toutes choses égales d'ailleurs, proportionnelle à la durée de l'immersion. Si donc on connaît, par des expériences préalables, la quantité d'or que peut laisser déposer sur une lame métallique un bain donné, par minute et par centimètre carré, on pourra fixer à l'avance le temps pendant lequel on devra laisser séjourner l'objet à dorer, pour y déposer une quantité déterminée d'or. Il faut admettre toutefois que l'intensité de la pile n'a pas varié pendant la durée de l'opération, résultat qu'il est facile de constater en faisant passer un des fils extrêmes de la pile au-dessus d'une aiguille aimantée qui doit conserver une déviation constante.

Comme on se propose de dorer un grand nombre d'objets à la fois, on introduit la liqueur employée pour la dorure dans une grande cuve en bois mastiquée à l'intérieur (*fig.* 216). La cuve est tra-

Fig. 216



versée dans toute sa longueur par deux tringles métalliques qui plongent dans le liquide; la tringle antérieure correspond avec le pôle négatif, et la tringle postérieure avec le pôle positif. Cette dernière est mise elle-même en communication avec une lame d'or qui se dissout à mesure que l'or de la liqueur se dépose. Quant aux objets à dorer, ils sont suspendus à la tringle qui communique avec le pôle négatif.

La pile est formée par une série d'éléments zinc et cuivre, qui plongent dans de l'acide sulfurique affaibli. Les cylindres de zinc sont préalablement amalgamés, afin de rendre leur usure moins rapide. Un gros fil de laiton attaché à la partie supérieure des cylindres établit la communication avec le cuivre de l'élément sui-

vant. Le cylindre libre de zinc du dernier élément communique avec la tringle qui forme le pôle positif.

AFFINAGE DES MÉTAUX PRÉCIEUX.

§ 911. L'argent provenant de l'exploitation des mines, et celui qui forme les anciens bijoux et les anciennes monnaies, renferment une certaine quantité d'or. L'affinage de l'argent a pour but de séparer ce dernier métal et d'amener le cuivre qu'on y rencontre presque toujours à l'état de sulfate qui, sous cette forme, présente une certaine valeur commerciale. Cette opération est arrivée à un tel degré de perfection, qu'on peut affiner avec profit des alliages qui contiennent au plus un demi-millième d'or.

Pour retirer de l'argent les petites quantités d'or qui y sont contenues, on commence par fondre la matière, on la grenaille ensuite, on l'introduit enfin dans une grande chaudière avec de l'acide sulfurique concentré. Pour 50 kilogrammes de matière d'argent on emploie 150 kilogrammes d'acide sulfurique concentré, puis on fait bouillir pendant trois à quatre heures environ, mais en ayant soin de modérer l'ébullition, afin de pouvoir obtenir des liqueurs claires qui ne retiennent pas d'or en suspension. Lorsque la dissolution est terminée, c'est-à-dire lorsque l'effervescence cesse de se manifester, on décante la liqueur en s'arrêtant dès qu'on voit un trouble apparaître. L'acide et le dépôt sont versés dans une chaudière en plomb d'une contenance de 1000 litres environ, remplie à moitié d'acide sulfurique très-faible, puis on laisse reposer pendant environ deux heures, afin de permettre à l'or de se déposer complétement. Ce vase en plomb est muni, à une certaine distance du fond, d'un robinet qui permet d'opérer la décantation de la liqueur claire, dans la chaudière qui contient les liqueurs précédentes. On introduit dans cette liqueur acide des lames de cuivre qui précipitent l'argent sous forme de petits grains cristallins. Cette précipitation de l'argent par le cuivre se fait à la température de 30 à 40 degrés. On laisse la liqueur en contact avec le cuivre jusqu'à ce qu'elle ne produise plus de trouble sensible par une dissolution de sel marin. L'opération terminée, on décante le sulfate de cuivre au moyen de siphons en plomb. On lave la chaux d'argent à l'eau bouillante ou mieux à la vapeur d'eau, puis on la com-

prime à la presse hydraulique qui lui donne la forme de prismes compactes. On la dessèche et on la fond enfin dans des creusets de terre sans addition d'aucun fondant.

Quant aux liqueurs renfermant le sulfate de cuivre, on les évapore dans des chaudières en plomb jusqu'à ce qu'elles marquent 40 degrés à l'aréomètre. Pendant le refroidissement, la majeure partie du sulfate de cuivre se dépose en petits cristaux. Après une nouvelle évaporation, les eaux mères donnent une nouvelle quantité de cristaux. Les dernières eaux qui refusent de cristalliser sont employées comme dissolution d'acide sulfurique. Les premiers cristaux de sulfate de cuivre obtenus sont redissous et soumis à une nouvelle cristallisation.

Cette méthode fort simple a permis de retirer avec avantage la petite quantité d'or contenue dans les écus de trois livres et de six livres et dans les différentes pièces de monnaies d'argent dont la fabrication est antérieure à 1830.

§ 912. L'or renferme assez fréquemment une certaine quantité d'argent qu'on ne saurait en extraire d'une manière complète par l'action des acides lorsqu'il s'y trouve en faible proportion. Pour affiner l'or, on commence par l'allier avec 3 parties d'argent, puis on verse l'alliage fondu dans l'eau pour le réduire en grenaille. On introduit alors dans une grande chaudière 3 kilogrammes d'acide sulfurique concentré pour 1 kilogramme de l'alliage inquarté, et l'on maintient la liqueur en ébullition pendant environ trois heures. Au bout de ce temps on décante, on remplace l'acide employé par de l'acide frais, on fait boullir pendant deux nouvelles heures et l'on décante de nouveau. L'or, qui se réunit souvent en masse compacte, est divisé mécaniquement, puis traité par un nouvel acide pendant une heure environ. Ce dépôt est lavé finalement à l'eau bouillante, jusqu'à ce que les eaux de lavage n'indiquent plus par l'addition du sel marin la présence de l'argent en dissolution. On fait enfin sécher l'or dans un vase en fonte, et on le fond avec addition de borax seulement.

Quant aux liqueurs acides renfermant le sulfate d'argent, on les traite comme précédemment par des lames de cuivre.

CARACTÈRES DES SELS D'OR.

§ 913. La dissolution concentrée de l'or dans l'eau régale possède une couleur jaune-rougeâtre qui devient d'un très-beau jaune quand on étend suffisamment la liqueur. La solution des sels d'or, même neutres, présente une réaction acide.

La potasse produit dans les dissolutions concentrées des sels d'or, surtout à chaud, un précipité rougeâtre d'oxyde d'or. A froid, la potasse ne précipite pas les dissolutions acides.

L'ammoniaque produit un précipité jaune-brun d'or fulminant.

L'acide sulfhydrique et les sulfhydrates donnent un précipité noir de sulfure d'or soluble dans un excès de sulfhydrate.

Les sels d'or sont facilement réduits par le protochlorure d'étain, le sulfate de protoxyde de fer, l'acide sulfureux, l'acide oxalique, etc.

PLATINE.

§ 914. Le platine, découvert depuis longtemps en Amérique dans certains sables aurifères, ne fut importé en Europe que vers l'année 1741. Son nom lui vient du nom espagnol *platina*, qui signifie *petit argent*.

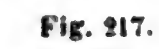
Pour obtenir le platine à l'état de pureté, on dissout dans l'eau régale le platine du commerce; la dissolution, traitée par un excès de chlorhydrate d'ammoniaque, donne un précipité jaune clair très-abondant de chlorure double de platine et d'ammoniaque

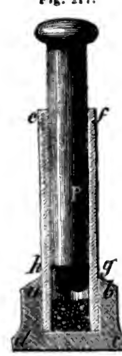
$$PtCl^2 + AzH^3, HCl,$$

qui, lavé, puis calciné graduellement jusqu'au rouge, laisse pour résidu une masse poreuse grise qu'on appelle *éponge de platine*. Le platine obtenu de la sorte contient encore quelquefois des traces d'iridium. On l'en sépare en traitant la mousse par de l'eau régale affaiblie, qui ne dissout pas ce dernier métal. On peut encore se débarrasser des dernières traces d'iridium, lorsqu'en traitant le perchlorure de platine par le sel ammoniac, on a soin de laisser la liqueur encore acide : le chlorure double d'iridium et d'ammoniaque étant soluble dans l'acide chlorhydrique, il se trouve séparé dès la première opération.

C'est ordinairement à l'état d'éponge ou de mousse qu'on l'ob-

tient dans le commerce. Pour lui donner une certaine cohésion et l'obtenir avec tout son brillant métallique, on opère de la manière suivante : On prend un cylindre en laiton *efgh* (*fig.* 217) qui s'adapte par le bas dans une capsule d'acier *abcd*. Un piston également en acier P entre à frottement dans le cylindre, et ce dernier étant rempli à moitié de mousse de platine, on introduit le piston avec lequel on frappe à petits coups à la main; on frappe ensuite avec un marteau, d'abord lentement, puis plus fort. Au bout de quelque temps, on retire le platine sous la forme d'un disque présentant l'aspect d'un métal. Ce disque étant chauffé à blanc dans un fourneau à moufle, est martelé sur un tas d'acier; en répétant cette opération plusieurs fois, le métal devient très-malléable et peut être réduit en lames très-minces.


Fig. 217.



§ 915. Sous cet état, le platine est un métal d'un blanc un peu grisâtre pouvant prendre un grand éclat; il supporte les températures les plus élevées sans se fondre. Ce n'est qu'à la chaleur dégagée par le chalumeau à gaz oxygène et hydrogène qu'il entre en fusion, ou en l'exposant dans la flamme de l'éther, au centre de laquelle on fait arriver un courant d'oxygène.

Chauffé jusqu'au rouge blanc, les particules du métal se soudent les unes aux autres et il peut alors être forgé. Il possède une malléabilité très-grande lorsqu'il est dans un grand état de pureté; il suffit de traces de matières étrangères pour diminuer cette propriété. Sa ténacité, quoique très-considérable, est inférieure à celle du fer; un fil de 2 millimètres de diamètre supporte un poids de 120 kilogrammes sans se rompre. La densité du platine laminé est de 21,5. Celle du platine fondu s'élève à 22.

Le platine est inaltérable à l'air; les acides sont généralement sans action sur lui; l'eau régale le dissout complétement.

Chauffé au rouge avec de la potasse ou de la soude, il est attaqué; il l'est plus vivement encore par l'azotate de potasse. Les carbonates de potasse et de soude sont sans action. A l'état de mousse, il se combine avec le soufre, le phosphore et l'arsenic; il se combine plus difficilement à ces corps lorsqu'il a été laminé. Chauffé au milieu du charbon, sa surface est attaquée; cette alté-

ration est due à la présence de la silice qui existe dans le combustible.

§ 916. Le platine métallique peut être obtenu dans un état de division tel, qu'on ne lui retrouve aucun des caractères extérieurs que nous avons indiqués plus haut; il ressemble à une matière noire pulvérulente; il est connu sous le nom de *noir de platine*, et dans cet état il possède des propriétés remarquables. On le prépare en faisant bouillir une dissolution de chlorure de platine $PtCl^2$ avec du carbonate de soude et du sucre; il se forme du chlorure de sodium, de l'acide carbonique, aux dépens du sucre, et du noir de platine que l'on recueille sur un filtre et qu'on dessèche après l'avoir lavé. On le prépare encore en dissolvant à chaud le protochlorure de platine $PtCl$ dans de la potasse caustique en solution concentrée, versant de l'alcool par petites portions à la fois et en ayant soin d'agiter; il se dégage de l'acide carbonique, et le noir de platine se précipite. On le lave avec de l'alcool, puis avec de l'acide chlorhydrique, et enfin avec de l'eau, ensuite on le dessèche entre des doubles de papier joseph.

Le noir de platine ressemble à du noir de fumée. Chauffé à une température voisine du rouge naissant, il n'éprouve aucun changement; à une température un peu plus élevée, il reprend l'état métallique. Il se dissout entièrement dans l'eau régale sans donner de résidu.

Le noir de platine possède la propriété d'absorber les gaz dans différentes proportions. 1 volume de noir de platine peut absorber jusqu'à 250 volumes de gaz oxygène; dans cet état, si l'on projette dessus quelques gouttes d'alcool anhydre, il s'enflamme et la matière devient incandescente. Si l'on place une capsule contenant du noir de platine sous une cloche remplie d'air et dont les parois sont mouillées d'alcool, les vapeurs alcooliques ne s'oxydant plus qu'avec lenteur sont transformées en acide acétique. Nous reviendrons sur cette expérience à l'époque où nous nous occuperons de l'histoire de l'alcool.

§ 917. Ces propriétés que nous venons de constater dans le noir de platine, se rencontrent à un degré moindre dans la mousse de platine qui n'a pas subi une calcination trop forte. Si l'on fait tomber de la mousse de platine dans un flacon contenant un mélange d'oxygène et d'hydrogène, la combinaison s'opère immédia-

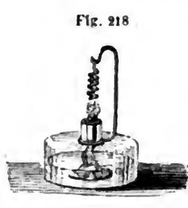
tement. Si l'on expose un fragment de mousse de platine dans un jet de gaz hydrogène, ce dernier s'enflamme; cette propriété a été utilisée pour la construction de briquets à hydrogène.

Si l'on fait passer un courant de gaz oxygène et de gaz acide sulfureux sur de la mousse de platine placée dans un tube de verre chauffé à la température de 150 à 200 degrés, ces deux gaz s'unissent pour former de l'acide sulfurique. Le deutoxyde d'azote et l'ammoniaque se transforment en acide azotique, lorsqu'ils sont placés dans les mêmes conditions que ci-dessus.

La mousse de platine, de même que le noir, perdent ces propriétés au bout de peu de temps : il suffit de les chauffer légèrement ou de les traiter par l'acide azotique, et les chauffer ensuite pour les leur faire reprendre.

Le platine laminé possède les mêmes propriétés que le platine en mousse, mais à un degré beaucoup moindre, et pour cela on est obligé de faire intervenir la chaleur; si l'on place au-dessus d'une lampe à alcool (*fig.* 218), une spirale de platine que l'on porte au rouge en allumant la mèche de la lampe et qu'on la souffle aussitôt que la spirale est rouge, en ayant soin toutefois de ne pas souffler sur cette dernière, de crainte de la refroidir, elle continue à rester incandescente aux dépens des vapeurs d'alcool qui se dégagent de la mèche encore chaude. L'expérience réussit mieux si l'on ajoute à l'alcool une petite quantité d'éther; elle est connue sous le nom de *lampe sans flamme de Davy*.

Fig. 218



On peut encore, à l'aide de l'expérience suivante, mettre en évidence cette curieuse propriété. On verse de l'éther au fond d'un verre à pied (*fig.* 219), puis on y plonge une spirale de platine rougie et fixée à une carte recouvrant imparfaitement le verre; le fil reste incandescent tant qu'il se dégage des vapeurs combustibles. Dans ces expériences, les vapeurs d'alcool et d'éther éprouvent une combustion incomplète, et donnent naissance à des produits que nous étudierons plus tard lorsque nous en tracerons l'histoire.

Fig. 219.



OXYDES DE PLATINE.

§ 918. Le *protoxyde de platine*, PtO, se prépare en faisant digérer du protochlorure de platine avec une dissolution de potasse caustique. Il se forme une poudre noire d'hydrate de protoxyde de platine; cet hydrate se dissout dans la potasse, qu'il colore en brun foncé : on peut précipiter l'oxyde en saturant la liqueur par l'acide sulfurique. Par l'action de la chaleur, il abandonne son eau d'hydratation, puis son oxygène, et donne un résidu de platine métallique. Il est soluble dans les acides et donne des dissolutions colorées en brun foncé.

§ 919. Le *bioxyde de platine*, PtO^2, s'obtient en traitant l'azotate ou le sulfate de platine par la moitié de la potasse qui serait nécessaire pour en précipiter la totalité; il se forme un précipité brun volumineux d'hydrate de bioxyde qui contient 2 équivalents d'eau.

On l'obtient encore en versant dans une dissolution de perchlorure de platine de la potasse en grand excès. Le précipité jaune de chlorure double de platine et de potasse qui s'est formé se redissout lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition; on sature la dissolution bouillante par de l'acide acétique en excès, et le bioxyde de platine se précipite à l'état d'hydrate. Cet hydrate, chauffé à une température modérée, perd son eau d'hydratation et devient noir. Si la température est trop élevée, il perd son oxygène et laisse du platine métallique pour résidu.

L'hydrate de bioxyde se dissout dans les acides et donne des dissolutions colorées en jaune. Il se dissout également dans la potasse caustique; c'est de cette propriété qu'il tire son nom d'*acide platinique*. La liqueur, évaporée, laisse déposer des cristaux de platinate de potasse. Ce platinate de potasse s'obtient encore en mêlant du chlorure double de potassium et de platine avec une dissolution concentrée de potasse caustique, chauffant la matière jusqu'à fusion et reprenant la masse par l'eau; le chlorure de potassium et la potasse en excès sont dissous, et l'on obtient une matière brune insoluble dans l'eau, qui est du platinate de potasse. Cette matière, traitée par l'acide acétique, donne de l'hydrate de bioxyde de platine.

L'oxyde de platine forme avec l'ammoniaque un composé déto-

nant; celui-ci s'obtient en versant de l'ammoniaque caustique dans la dissolution de sulfate de platine et faisant digérer le précipité brun pendant quelque temps avec de la potasse caustique. Le produit obtenu détone très-vivement lorsqu'on le chauffe vers 210 degrés. Il ne détone pas par le choc ou la percussion. On considère ce composé comme formé de bioxyde de platine et d'ammoniaque.

COMBINAISONS DU PLATINE AVEC LE SOUFRE.

§ 920. Le sulfure de platine correspondant au protoxyde se prépare en chauffant dans une cornue un mélange bien intime de chlorure de platine ammoniacal et de soufre, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de soufre ni d'ammoniaque. Le sulfure qui reste dans la cornue est gris, d'un aspect métallique, très-cassant, semblable au platine pur. Chauffé au contact de l'air, il se décompose en soufre qui se volatilise et en platine métallique.

On obtient un sulfure correspondant au bioxyde, en faisant passer un courant de gaz hydrogène sulfuré dans une dissolution de chlorure double de platine et de sodium. Le précipité qui se forme est d'un brun noir foncé qui devient complétement noir par la dessiccation : exposé au contact de l'air, il est très-promptement décomposé; le soufre se transforme en acide sulfurique. Ce sulfure joue le rôle d'un sulfacide et se combine avec les sulfures alcalins.

COMBINAISONS DU PLATINE AVEC LE CHLORE.

§ 921. Le chlore forme avec le platine des combinaisons correspondant aux oxydes.

Le *protochlorure de platine,* PtCl, s'obtient en chauffant le bichlorure $PtCl^2$ dans un bain d'huile à 200 degrés, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de chlore. Le bichlorure abandonne, dans cette circonstance, la moitié de son chlore, et laisse une poudre vert foncé insoluble dans l'eau. Il est soluble dans l'acide chlorhydrique, et sa dissolution, d'une couleur rouge, ne ressemble nullement à celle du bichlorure. Ce sel, chauffé au-dessous du rouge, se décompose en chlore qui se dégage et en platine métallique. Si, dans la dissolution du protochlorure dans l'acide chlorhydrique, on ajoute du chlorure de potassium ou du chlorhydrate d'ammoniaque, il se

forme, par l'évaporation de la liqueur, des cristaux qui ont pour formule

$$PtCl + KCl$$

ou

$$PtCl + AzH^3HCl.$$

§ 922. Le *bichlorure de platine*, $PtCl^2$, s'obtient en évaporant jusqu'à siccité la dissolution du platine dans l'eau régale. Le résidu rouge obtenu est dissous dans l'eau et évaporé de nouveau. On obtient ainsi une masse amorphe incristallisable, attirant l'humidité de l'air.

Il est soluble dans l'eau et l'alcool, et sa dissolution, lorsqu'elle est pure et ne contient pas de protoclorure, est d'un jaune rougeâtre; lorsque, au contraire, elle contient des traces de protochlorure, sa couleur vire au brun.

Le bichlorure de platine forme avec les chlorures métalliques et le chlorhydrate d'ammoniaque des combinaisons bien définies; le sel double a pour formule, dans le cas de l'ammoniaque,

$$PtCl^2 + AzH^3HCl;$$

avec la potasse,

$$PtCl^2 + KCl.$$

Avec la soude, le composé qu'il forme contient 6 équivalents d'eau et se représente par

$$PtCl^2 + NaCl + 6HO.$$

Ces chlorures doubles, décomposés par la chaleur en présence de trois ou quatre fois leur poids de chlorure alcalin, abandonnent du platine métallique qui affecte la forme de lamelles cristallines brillantes.

§ 923. Le protochlorure de platine PtCl, traité par l'ammoniaque caustique, se transforme en une combinaison cristalline verte qui a pour formule

$$PtCl, AzH^3,$$

à laquelle on donne le nom de *protochlorure de platine ammoniacal*. Si l'on continue l'action de l'ammoniaque sur ce composé en portant le liquide à l'ébullition, il se dissout complétement, et la dissolution évaporée laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux

jaunes volumineux contenant une proportion d'ammoniaque plus grande, et que l'on représente par

$$PtCl + 2AzH^3 + HO.$$

La dissolution de ce sel traitée par l'azotate d'argent produit un précipité blanc de chlorure d'argent ; il se forme en même temps un nouveau composé représenté par la formule

$$(PtO,\ 2AzH^3)\ AzO^5.$$

Si l'on remplace l'azotate d'argent par du sulfate, le sel a pour formule

$$(PtO,\ 2AzH^3)\ SO^3.$$

Ces divers produis renferment, comme on le voit, un composé jouant le rôle de base et susceptible de se combiner avec les acides. En effet, on peut isoler le composé $PtO,\ 2AzH^3$, en traitant le sulfate par de l'eau de baryte jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité, et évaporant la liqueur dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, elle se prend en une masse cristalline formée d'aiguilles d'un blanc opaque. Cette substance possède des propriétés basiques très-énergiques et comparables à celles de la potasse ; elle se combine directement avec les acides ; elle attire l'humidité de l'air et se combine à l'acide carbonique ; elle deplace l'ammoniaque de ses combinaisons. Elle contient 1 équivalent d'eau et se représente par

$$PtO,\ 2AzH^3 + HO.$$

On peut considérer cette base comme dérivant de l'oxyde d'ammonium hydraté dans lequel 2 équivalents d'hydrogène seraient remplacés, l'un par de l'ammonium, l'autre par du platine. La composition de cette base se formulerait dès lors de la manière suivante :

$$Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ AzH^4\\ Pt\end{matrix}\right.,\ O,\ HO \text{ correspondant à } AzH^4,\ O,\ HO.$$

Les composés précédents se représenteraient, par suite, par les formules

$$Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ AzH^4\\ Pt\end{matrix}\right.,\ Cl \text{ correspondant à } AzH^4,\ Cl;$$

$Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ AzH^4\\ Pt\end{matrix}\right.$, Br correspondant à AzH^4, Br;

$Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ AzH^4\\ Pt\end{matrix}\right.$, I correspondant à AzH^4, I;

$Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ AzH^4\\ Pt\end{matrix}\right.$, O, AzO^5 correspondant à AzH^4O, AzO^5;

$Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ AzH^4\\ Pt\end{matrix}\right.$, O, SO^3 correspondant à AzH^4O, SO^3;

$Az\left\{\begin{matrix}H^2\\ AzH^4\\ Pt\end{matrix}\right.$, O, $CO^2 + HO$ correspondant à AzH^4O, CO^2 HO.

§ 924. Lorsqu'on soumet le composé basique PtO, $2\,AzH^3 + HO$ à l'action d'une chaleur convenablement ménagée, elle se boursoufle et acquiert un volume considérable, en même temps qu'il se dégage de l'ammoniaque et de l'eau. Il se forme, dans cette circonstance, un nouveau composé jouant également le rôle de base et susceptible de se combiner soit avec les acides, soit avec le chlore, le brome, l'iode, constituant une nouvelle série de sels dérivés de l'oxyde d'ammonium que l'on représente par

Base	$Az\left\{\begin{matrix}H^3\\ Pt\end{matrix}\right.$, O;
Chlorure..............	$Az\left\{\begin{matrix}H^3\\ Pt\end{matrix}\right.$, Cl;
Bromure..............	$Az\left\{\begin{matrix}H^3\\ Pt\end{matrix}\right.$, Br;
Iodure.................	$Az\left\{\begin{matrix}H^3\\ Pt\end{matrix}\right.$, I;
Cyanure..............	$Az\left\{\begin{matrix}H^3\\ Pt\end{matrix}\right.$, Cy;
Azotate...............	$Az\left\{\begin{matrix}H^3\\ Pt\end{matrix}\right.$ O, AzO^5;
Sulfate...............	$Az\left\{\begin{matrix}H^3\\ Pt\end{matrix}\right.$ O, SO^3.

Sauf la base et le cyanure, les autres sels de cette nouvelle combinaison peuvent, en se dissolvant dans l'ammoniaque, reproduire ceux de la première série.

Nous verrons par la suite, lorsque nous nous occuperons des bases organiques, qu'on peut faire dériver de l'ammoniaque et de l'oxyde d'ammonium un grand nombre de composés basiques par la substitution partielle ou complète de substances simples ou composées, métalliques ou non métalliques, à l'hydrogène qu'il renferme.

COMBINAISON DU PLATINE AVEC LE CYANOGENE.

§ 925. Le cyanure de platine, PtCy, s'obtient en chauffant dans une cornue un cyanure double de mercure et de platine; il se dégage du cyanogène, et du mercure se volatilise; il reste dans la cornue un résidu pulvérulent, jaune-verdâtre, qui est le cyanure de platine PtCy.

On obtient un cyanure double de platine et de potassium, auquel on donne le nom de *platinocyanure de potassium*, en chauffant un mélange très-intime de platine divisé et de cyanoferrure de potassium. La masse reprise par l'eau, puis évaporée, laisse déposer des cristaux qui ne sont que du cyanoferrure de potassium; mais si l'on évapore les eaux mères, elles abandonnent de nouveaux cristaux de cyanure double de platine et de potassium

$$KCy + PtCy + 3HO.$$

Ceux-ci présentent la forme de prismes allongés terminés par un pointement à quatre faces d'une couleur jaune par transmission, et blancs par réflexion. Ils s'effleurissent à l'air en devenant opaques et prenant une couleur rose.

La formule générale des platinocyanures peut s'écrire ainsi

$$PtCy^2, M + Aq.$$

SELS DE PROTOXYDE DE PLATINE.

§ 926. Les sels formés par le protoxyde de platine donnent des dissolutions brunes incristallisables. Leur étude, à peine ébauchée, présente trop peu d'intérêt pour que nous en parlions ici; nous ne nous occuperons que de ceux que forme le bioxyde.

SELS DE BIOXYDE DE PLATINE.

§ 927. Le *sulfate de bioxyde de platine* s'obtient en traitant par l'acide azotique fumant le sulfure PtS^2, et ajoutant à la liqueur quelques gouttes d'acide sulfurique pour chasser l'acide azotique en excès : on obtient une masse brune soluble dans l'eau.

§ 928. L'*azotate de bioxyde de platine* se prépare, soit en traitant directement le bioxyde de platine par l'acide azotique, soit en versant de l'azotate d'argent dans la dissolution du bichlorure de platine; il se forme du chlorure d'argent et de l'azotate de bioxyde qui reste en dissolution. La liqueur est colorée en brun foncé.

CARACTÈRES DISTINCTIFS DES SELS DE PROTOXYDE ET DE BIOXYDE DE PLATINE.

§ 929. La dissolution des sels de protoxyde de platine est colorée en brun; celle de bioxyde est d'un beau jaune orangé.

La potasse caustique est sans action sur une dissolution étendue d'un sel de protoxyde; dans un sel de bioxyde, il se forme un précipité brun de platinate de potasse, soluble dans un excès du réactif.

Avec les sels de protoxyde, l'hydrogène sulfuré et les hydrosulfates forment des précipités noirs; il en est de même avec les sels de bioxyde, seulement le précipité est soluble dans un grand excès de sulfhydrate.

Ils sont tous décomposés par la chaleur, et laissent du platine métallique.

Dans les sels de bioxyde, le fer produit un précipité noir de platine métallique très-divisé.

On emploie généralement le bichlorure de platine comme réactif dans les laboratoires; quand on verse dans sa dissolution de la potasse, de l'ammoniaque ou leur carbonate, on obtient un précipité jaune qui constitue un chlorure double. Avec la soude et ses sels, il ne se produit aucun précipité. Cette réaction est fréquemment employée pour s'assurer de la présence de l'une ou l'autre base dans une dissolution.

QUARANTE-CINQUIÈME LEÇON.

SELS AMMONIACAUX.

Considérations générales sur les sels ammoniacaux. — Propriétés physiques et chimiques. — Examen de quelques sels ammoniacaux en particulier.—Chlorhydrate d'ammoniaque ou chlorure d'ammonium. — Bromure d'ammonium. — Iodure d'ammonium. — Sulfures d'ammonium. — Combinaisons ammoniacales formées par les oxacides. — Carbonates d'ammoniaque. — Borates d'ammoniaque. — Phosphates d'ammoniaque. — Arséniate d'ammoniaque. -- Sulfate d'ammoniaque. — Azotate d'ammoniaque. — Chlorate et iodate d'ammoniaque. — Combinaisons de l'ammoniaque avec les chlorures anhydres. — Amides. — Amides acides, neutres et basiques. — Théorie de M. Gerhardt.

SELS AMMONIACAUX.

§ 930. Les diverses combinaisons que forme l'ammoniaque en s'unissant aux acides, présentent un immense intérêt, en raison des analogies frappantes qu'elles nous offrent avec les sels formés par les oxydes des métaux alcalins.

L'ammoniaque joue, comme on sait, le rôle d'une base énergique, occupant à peu près le même rang que la magnésie dans l'ordre de tendance à s'unir aux acides.

Tous les hydracides s'unissent à l'ammoniaque sèche ; les composés qui en résultent sont volatils, sans décomposition et anhydres. Ils sont tous solubles, et l'on retrouve facilement dans leurs dissolutions les caractères de l'acide qui leur a donné naissance.

Les acides oxygénés anhydres, en réagissant sur l'ammoniaque, lui font subir une altération profonde ; il se forme dans l'action réciproque de ces corps des composés désignés sous le nom d'*amides*.

Les acides oxygénés hydratés s'unissent, au contraire, facilement à l'ammoniaque, et constituent des sels qui renferment toujours 1 équivalent; celui-ci paraît tellement nécessaire à leur exis-

tence, qu'ils ne sauraient l'abandonner dans aucune circonstance, sans être entièrement altérés dans leur constitution.

Les combinaisons ammoniacales peuvent donc rentrer dans les deux formules suivantes :

$$RH, AzH^3 \quad \text{et} \quad R'O^n, AzH^3, HO.$$

Or nous avons vu, dans la première partie de ce Cours, lorsque nous avons tracé l'histoire de l'ammoniaque, que, lorsque ce composé se trouve en présence de l'hydrogène naissant et du mercure, il se forme un amalgame très-remarquable, dans lequel on est obligé d'admettre l'existence du radical AzH^4, auquel on a donné le nom d'*ammonium*.

Cette hypothèse ingénieuse, sur laquelle nous avons fortement insisté, § 119, présente le double avantage de faire ressortir les analogies incontestables existant entre les combinaisons métalliques ordinaires et les combinaisons ammoniacales, et d'apporter une grande simplification dans les formules de ces dernières. Si nous représentons, en effet, l'ammonium AzH^4 par le symbole Am, nous aurons le

Chlorure d'ammon.	AmCl	corr. au chl. de pot.	KCl,
Iodure d'ammon...	AmI	corr. à l'iod. de pot.	KI,
Sulfure d'ammon..	AmS	corr. au sulfure	KS,
Sulfhydr. de sulf...	AmS, HS	corr. au sulfhydrate	KS, HS,
Chloroplatinate....	AmCl, $PtCl^2$	corr. au chloroplat.	KCl, $PtCl^2$,
Sulfate...........	AmO, SO^3	—	KO, SO^3,
Azotate..........	AmO, AzO^5	—	KO, AzO^5,
Oxalate..........	AmO, C^2O^3	—	KO, C^2O^3.

....

Ajoutons à cela que la plupart des sels de potasse sont isomorphes avec les sels ammoniacaux correspondants, et l'hypothèse prendra tous les caractères d'une réalité. A l'époque où nous tracerons l'histoire des bases organiques artificielles, je vous rendrai témoin des expériences fort remarquables de M. Hofmann, qui vous forceront, en quelque sorte, d'admettre l'existence de l'ammonium et de son oxyde.

Cette théorie offre des avantages incontestables, que nous avons fait ressortir à l'article *Ammoniaque*. Le seul inconvénient qu'elle

présente, c'est de conduire à admettre l'existence d'un grand nombre de combinaisons inconnues, comme nous le verrons bientôt dans l'étude des matières organiques.

Les caractères généraux des sels ammoniacaux sont fort analogues à ceux des sels de potasse ou de soude.

Ils sont tous solubles, incolores, doués d'une saveur piquante; ils sont tous solides, à l'exception du fluoborate avec excès de base. Les sels ammoniacaux sont neutres, alcalins ou basiques, comme les sels métalliques proprement dits; les sels basiques ont ordinairement une odeur ammoniacale assez prononcée.

Ceux qui renferment des acides gazeux se volatilisent ordinairement sans altération; ceux qui contiennent des acides oxygénés stables se décomposent sous l'influence de la chaleur, en donnant naissance à des produits au nombre desquels on voit toujours figurer des amides.

Le chlore décompose toujours la base de ces sels soit en formant du chlorure d'azote, soit en dégageant l'azote.

L'amalgame de potassium produit, avec tous ces sels, l'amalgame d'ammonium. Les bases de la première section en expulsent complétement l'ammoniaque : la magnésie, les oxydes de cuivre, de cobalt, et en général les oxydes qui forment des sels doubles avec l'ammoniaque, ne produisent cet effet que d'une manière partielle.

Dans les sels ammoniacaux, l'acide se retrouve avec tous ses caractères. Exemples : Chlorure d'ammonium et sels d'argent; sulfate d'ammoniaque et sels de baryte; oxalate d'ammoniaque et sels de chaux. On voit donc que, dans cette classe de sels, l'acide et la base obéissent de la manière la plus nette aux lois si remarquables et si fécondes établies par Berthollet.

Ceci posé, nous allons passer en revue les espèces les plus importantes de ce genre de sels.

§ 931. *Chlorhydrate d'ammoniaque*, ou *chlorure d'ammonium*. — On désigne ce composé, dans les arts, sous le nom de *muriate d'ammoniaque* ou de *sel ammoniac*. On le tirait autrefois presque exclusivement de l'Égypte. Dans ce pays, on en effectuait la préparation en sublimant la suie provenant de la combustion de la fiente des chameaux. On se sert aujourd'hui, pour sa préparation, du liquide aqueux provenant de la distillation des matières ani-

males, ou bien encore de la distillation de la houille pour la fabrication du gaz de l'éclairage. Ces eaux renfermant du carbonate d'ammoniaque, on comprendra qu'en les filtrant sur du sulfate de chaux, il doive se produire, par double décomposition, du carbonate de chaux et du sulfate d'ammoniaque : on concentre la liqueur qui tient le sulfate d'ammoniaque en dissolution, et l'on y ajoute du sel marin. A une certaine époque de la concentration, le sulfate de soude moins soluble se sépare, le chlorure d'ammonium reste dans l'eau mère : on l'obtient par l'évaporation, sous forme cristalline ; on achève sa purification en le sublimant.

On pourrait également l'obtenir en décomposant par l'acide chlorhydrique les urines putréfiées qui contiennent du carbonate d'ammoniaque provenant de la destruction de l'urée.

Lorsqu'on emploie le chlorure de manganèse pour l'épuration du gaz, on obtient encore du chlorhydrate d'ammoniaque qui se trouve en dissolution. Cette liqueur, séparée des produits insolubles à l'aide de la décantation, donne par l'évaporation dans des chaudières de plomb du sel ammoniac cristallisé qu'on utilise pour les différents besoins de l'industrie.

§ 932. On le rencontre dans le commerce sous la forme de pains hémisphériques assez volumineux obtenus par sublimation.

Il possède une certaine flexibilité. Cristallisé par voie humide, il se présente sous la forme de prismes très-déliés qui se groupent de manière à présenter l'aspect de feuilles de fougère ou de barbes de plume. Il se dissout dans 2,72 parties d'eau froide et dans son propre poids d'eau bouillante.

Il est employé pour décaper certains métaux et notamment le cuivre. On s'en sert encore pour précipiter le platine de sa dissolution dans l'eau régale. Distillé avec de la chaux vive, il laisse dégager du gaz ammoniac. Il a pour formule

$$AzH^4, Cl.$$

On peut l'obtenir directement en faisant passer sous une cloche remplie de mercure un mélange de gaz chlorhydrique et de gaz ammoniaque à volumes égaux.

Le chlorure d'ammonium possède une grande tendance à s'unir à certains chlorures métalliques, et notamment à ceux des dernières sections, pour former des *chloro-sels*. Il joue, dans ces

divers composés, exactement le même rôle que le chlorure de potassium.

Presque tous les oxydes métalliques le décomposent sous l'influence de la chaleur avec formation de chlorures; il se produit en même temps de l'azote et de l'eau. C'est pour cette raison qu'on l'emploie dans le décapage des métaux, et notamment dans celui du cuivre. Tel est le cas de l'étamage des ustensiles formés avec ce métal.

§ 933. Le *bromure d'ammonium* ressemble beaucoup au composé précédent. On l'obtient directement au moyen de l'acide bromhydrique et de l'ammoniaque. Exposé à l'air, il jaunit par suite de la mise en liberté d'une petite quantité de brome et devient alcalin. Il a pour formule

$$AzH^4, Br.$$

§ 934. L'*iodure d'ammonium* se prépare de la même manière que le bromure. Comme les précédents, il cristallise en cubes. Sa dissolution, abandonnée à l'air, se colore en brun et se charge d'ammoniaque libre. Il a pour formule

$$AzH^4, I.$$

§ 935. Le *fluorure d'ammonium* se prépare en distillant un mélange de 1 partie de sel ammoniac et de $2\frac{1}{2}$ parties de fluorure de sodium, tous les deux à l'état de poudre fine. Il a pour formule

$$AzH^4, Fl.$$

§ 936. *Sulfhydrate d'ammoniaque*, ou *sulfure d'ammonium*. — Ce composé s'obtient en mettant en présence à une basse température un mélange de gaz ammoniac et d'acide sulfhydrique secs, dans le rapport de 4 à 2 en volumes. Il faut avoir soin d'opérer bien à l'abri du contact de l'air. Le sulfure d'ammonium se dépose contre les parois du vase sous forme de cristaux transparents, quelquefois un peu jaunâtres. Ces cristaux sont très-volatils.

Quand on veut obtenir une dissolution de ce produit, on se contente de faire passer un courant d'acide sulfhydrique à travers une dissolution concentrée d'ammoniaque. Il a pour formule

$$AsH^4S.$$

Ce composé peut s'unir à l'acide sulfhydrique et produit alors

un composé représenté par

$$AzH^4, S + HS,$$

qui correspond au sulfhydrate de potasse.

Le sulfhydrate d'ammoniaque est constamment employé comme réactif dans les laboratoires. En effet, versé dans une dissolution saline dont le métal appartient aux cinq dernières sections, ce produit fait naître des précipités de sulfures dont la couleur ou la solubilité dans un excès de sulfure alcalin fournissent des indications précieuses, relativement à la nature du métal existant dans la dissolution.

La dissolution des sulfures d'ammonium acquiert rapidement à l'air une coloration d'un jaune orangé, par suite de la formation de sulfures sulfurés.

§ 937. *Sulfure d'ammonium sulfuré.* — Ce composé, qui paraît se rapprocher du bisulfure de potassium, est connu sous le nom de *liqueur fumante de Boyle,* du nom de son inventeur. Il répand à l'air d'épaisses fumées, mais fume à peine dans une cloche pleine d'hydrogène ou d'azote. Ce produit se prépare en distillant un mélange composé de 1 partie de chaux, 1 partie de sel ammoniac et $\frac{1}{2}$ partie de soufre.

§ 938. *Carbonates d'ammoniaque.* — On en connait trois, savoir :

1°.	Le carbonate neutre..	CO^2, AzH^4O,
2°.	Le sesquicarbonate....	$\frac{3}{2}CO^2, AzH^4O$,
3°.	Le bicarbonate.......	$2CO^2, AzH^4O + HO$.

On ne connait pas le carbonate neutre d'ammoniaque à l'état libre, il n'existe qu'en dissolution dans l'eau. Essaye-t-on de l'évaporer, il se détruit en ammoniaque et bicarbonate.

Le *carbonate anhydre* s'obtient en mêlant ensemble 1 volume de gaz carbonique et 2 volumes de gaz ammoniac secs. Il se forme un produit solide blanc, qui cristallise sur les parois du vase. En employant l'un ou l'autre de ces gaz en excès, la combinaison s'effectue toujours dans les mêmes rapports en volume, pourvu que les gaz soient secs. Lorsqu'on traite ce sel par l'eau, il se transforme en sesquicarbonate. Il serait peut-être plus rationnel de le considérer comme un mélange de carbonate neutre et de carb-

amide. En effet, on aurait

$$2(CO^2, AzH^3) = CO, AzH^2 + CO^2. AzH^4, O.$$

§ 939. Le *sesquicarbonate*, connu sous le nom de *sel volatil d'Angleterre*, se prépare en chauffant dans une cornue de verre un mélange de 8 parties de sel ammoniac et de 10 parties de craie; il faut avoir soin que les matières employées soient bien sèches. Le sesquicarbonate vient se condenser dans le récipient en une matière blanche, translucide, présentant une structure cristalline.

La production de ce sel s'explique au moyen de l'équation suivante :

$$3(Cl, AzH^4) + 3(CO^2, CaO)$$
$$= 2(\tfrac{3}{2}CO^2, AzH^4O) + AzH^3 + HO + 3CaCl.$$

Dans les arts, on emploie des cornues de verre lutées; le récipient est en plomb et formé de deux pièces, ce qui permet d'extraire le sel sans briser le vase.

Ce sel présente un phénomène singulier : quand on le distille, l'acide carbonique et l'ammoniaque deviennent libres et peuvent exister quelque temps à l'état gazeux; ce n'est qu'au bout d'un certain temps que la combinaison se reproduit.

§ 940. Le *bicarbonate* s'obtient en faisant passer un courant de gaz acide carbonique dans une dissolution d'ammoniaque caustique ou de sesquicarbonate d'ammoniaque. Il est assez soluble dans l'eau. Il ne possède aucune odeur ammoniacale. Sa saveur et ses réactions ne sont point alcalines.

Sa dissolution chauffée se décompose; une partie d'acide carbonique se sépare et il se trouve ramené à l'état de sesquicarbonate.

§ 941. L'acide borique forme trois composés définis avec l'ammoniaque, un sel neutre, un sesquisel et un bisel. Le premier seul est bien connu, les deux autres ont été à peine examinés.

Le *borate neutre* s'obtient en dissolvant l'acide borique dans un un grand excès d'ammoniaque faible et soumettant la liqueur à l'évaporation. Il cristallise en prismes rhomboïdaux qui contiennent 4 équivalents d'eau de cristallisation et s'effleurissent à l'air. Une chaleur rouge le décompose entièrement, l'ammoniaque se dégage, et l'on obtient un résidu d'acide borique.

Le *biborate* s'obtient en dissolvant à chaud dans l'ammoniaque

caustique assez d'acide borique pour que la réaction alcaline disparaisse complétement. La liqueur laisse déposer le sel par refroidissement sous la forme de prismes hexagonaux.

Le *sesquiborate* se prépare en saturant l'acide borique cristallisé par du gaz ammoniac sec.

§ 942. L'*acide phosphorique* forme avec l'ammoniaque deux combinaisons définies.

Le *phosphate neutre* cristallise en prismes à six pans terminés par des pyramides à quatre faces. Sa saveur est piquante; il réagit sur le sirop de violettes à la manière des alcalis. Il est très-soluble dans l'eau et s'effleurit à l'air sec. Il se décompose sous l'influence d'une température élevée; de l'ammoniaque se dégage, et l'on obtient pour résidu de l'acide phosphorique sous forme d'un verre fondu. Il est représenté par la formule

$$PhO^5, 2(AzH^4O) + HO.$$

§ 943. Le *biphosphate* se prépare en saturant avec de l'ammoniaque le phosphate acide de chaux obtenu en traitant les os calcinés par l'acide sulfurique étendu. Par l'évaporation de la liqueur, on obtient des cristaux volumineux.

La chaleur le décompose comme le précédent. Il est représenté par la formule

$$PhO^5, (AzH^4O + 2HO).$$

§ 944. L'*acide arsénique* forme, avec l'ammoniaque, deux combinaisons qui présentent les analogies les plus frappantes avec les précédentes. Elles sont représentées par les formules

$$AsO^5, (2AzH^4O + HO)$$

et

$$AsO^5, (AzH^4O + 2HO).$$

§ 945. Le *sulfate d'ammoniaque neutre* se prépare soit en saturant par l'acide sulfurique la liqueur ammoniacale obtenue par la distillation des matières animales, soit en faisant passer cette liqueur à travers un filtre de sulfate de chaux.

La plus grande partie du sulfate d'ammoniaque que l'on prépare actuellement à Paris s'obtient à l'aide des urines de vidange. A cet effet, on introduit dans une grande chaudière en tôle, de forme cylindrique, des urines putréfiées et de la chaux éteinte; il

se dégage de la sorte de l'ammoniaque libre que l'on recueille dans de l'acide sulfurique à 52 degrés. La dissolution est ensuite évaporée jusqu'à cristallisation dans des chaudières de plomb.

Les eaux ammoniacales obtenues dans la fabrication du gaz de l'éclairage pourraient être traitées d'une manière toute semblable.

On pourrait encore faire réagir des sulfates métalliques sur les eaux ammoniacales; celui qui conviendrait le mieux est le vitriol vert ou sulfate de protoxyde de fer.

Le sulfate d'ammoniaque cristallise en prismes à six pans terminés par des pyramides à six faces. Il est soluble dans 2 parties d'eau froide et 1 d'eau bouillante. Il ne s'altère pas à l'air à la température ordinaire, il s'effleurit dans un air chaud. Sous l'influence d'une température plus élevée, il perd une partie de son ammoniaque et passe à l'état de sulfate acide. En chauffant davantage, il se dégage de l'azote, de l'eau, et il se produit du sulfite qui se condense sous forme d'une poussière blanche. Il s'unit au sulfate d'alumine et forme l'alun ammoniacal. Il a pour formule

$$SO^3, AzH^4O.$$

Lorsque, au lieu de faire agir l'acide sulfurique hydraté sur une dissolution d'ammoniaque caustique ou de carbonate d'ammoniaque, on met en présence l'acide sulfurique anhydre et le gaz ammoniac sec, on obtient un produit représenté par la formule

$$4SO^3, 3AzH^3,$$

et désigné sous le nom de *sulfamide*. Les propriétés de l'ammoniaque et de l'acide sulfurique se trouvent complétement masquées dans ce curieux composé.

Celui-ci, dissous dans l'eau et traité par l'eau de baryte ou le chlorure de barium ammoniacal, donne un composé nouveau dérivé du précédent qui se représente par la formule

$$3SO^3, AzH^3, 2BaO.$$

§ 946. Les acides sulfureux et hyposulfurique, en réagissant sur une dissolution aqueuse d'ammoniaque, donnent naissance à des produits qui cristallisent par l'évaporation.

L'acide sulfureux et l'ammoniaque bien secs donnent, par leur

réaction, un produit désigné sous le nom de *sulfimide*, et qui présente des propriétés analogues à celles de la sulfamide.

§ 947. L'*azotate d'ammoniaque* cristallise en longs prismes transparents à six pans doués d'un grand éclat. Sa saveur est piquante, il est très-soluble dans l'eau, et produit, en se dissolvant dans ce liquide, un froid assez notable.

Chauffé légèrement, il éprouve la fusion aqueuse et devient opaque. A 200 degrés, il se décompose en eau et protoxyde d'azote. Si la décomposition s'opère d'une manière trop rapide, le protoxyde se trouve mêlé de bioxyde. Quand on le projette dans un creuset rouge, il s'enflamme subitement, et donne alors naissance aux produits ordinaires de la décomposition des azotates. Il a pour formule

$$AzO^5, AzH^4O.$$

§ 948. Le *chlorate d'ammoniaque* est fulminant et détone quand on le chauffe. Il est analogue au chlorate de potasse. Il a pour formule

$$ClO^5, AzH^4O.$$

§ 949. L'*iodate d'ammoniaque* s'obtient en saturant l'acide iodique par l'ammoniaque. Il se présente sous la forme de cristaux grenus qui détonent lorsqu'on les chauffe brusquement. Il a pour formule

$$IO^5, AzH^4O.$$

§ 950. L'ammoniaque forme des composés d'un haut intérêt en s'unissant avec divers chlorures non métalliques ou métalliques.

Dans certains cas, l'ammoniaque anhydre se combine aux chlorures, et paraît jouer le rôle de l'eau dans plusieurs de ces combinaisons.

Dans d'autres circonstances il se forme, d'un côté, de l'acide chlorhydrique qui s'unit à l'excès d'ammoniaque, et, de l'autre, une amide.

On obtient encore d'autres fois du sel ammoniac et un azoture. Enfin le métal, n'étant pas susceptible de former de combinaisons dans les conditions où la réaction s'opère, se sépare à l'état métallique.

L'ammoniaque se comporte, à l'égard d'un grand nombre d'oxysels, de la même manière qu'avec les chlorures correspondants.

Ces composés se préparent facilement en soumettant les sels anhydres à l'action d'un courant de gaz ammoniac sec, jusqu'à ce que l'absorption cesse de se manifester.

Les sels anhydres, qui possèdent la propriété de s'unir avec l'eau pour donner des produits définis et cristallisables, se combinent également, à quelques exceptions près, avec l'ammoniaque, cette substance remplaçant, soit en totalité, soit en partie, cette eau de cristallisation.

AMIDES.

§ 951. Lorsqu'on soumet un sel ammoniacal à l'action d'une chaleur ménagée, de l'eau se dégage, et l'on obtient un résidu dans lequel on ne retrouve ni les propriétés de l'acide, ni celles de l'ammoniaque. Soumet-on ce produit à des influences qui déterminent la fixation des éléments de l'eau, le sel ammoniacal se trouve aussitôt régénéré.

Tel est le résultat curieux qu'observa pour la première fois M. Dumas, il y a vingt-cinq ans, en soumettant à la distillation sèche l'oxalate d'ammoniaque. Le produit résultant de cette action, qu'il désigna sous le nom d'*oxamide*, peut être considéré comme le type d'une famille nombreuse, à laquelle il donna le nom d'*amides*.

On distingue trois genres d'amides, savoir :

Des amides neutres ;

Des amides acides ;

Des amides basiques.

§ 952. Les amides neutres peuvent s'obtenir par différentes méthodes.

La première consiste à soumettre à la distillation les sels ammoniacaux; c'est ainsi que M. Dumas prépara pour la première fois l'oxamide. En effet, on a

$$\underbrace{C^2O^3,\ AzH^3HO}_{\text{Oxalate d'ammoniaq.}} = 2HO + \underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{Oxamide.}}$$

La seconde, d'un emploi beaucoup plus commode, consiste à faire réagir l'ammoniaque liquide sur l'éther de l'acide dont on veut préparer l'amide. Tel est le procédé fort simple dont on peut faire usage pour préparer l'oxamide en faisant réagir une dissolution aqueuse d'ammoniaque sur l'éther oxalique; en effet,

on a

$$\underbrace{C^2O^3, C^4H^5O}_{\text{Éther oxalique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{Oxamide.}}$$

Cette méthode est d'une application générale et permet de calculer la quantité d'amide qui doit se produire, tandis que dans la distillation des sels ammoniacaux, il se forme une grande quantité de produits secondaires qui entraînent nécessairement une perte considérable de la substance qu'on se propose d'obtenir.

Dans certains cas, l'amide se forme immédiatement : tel est le résultat qu'on observe avec l'éther oxalique; dans d'autres, le contact doit être prolongé pendant plusieurs heures. Enfin il est des amides qui exigent plusieurs mois pour leur entière formation. Dans ces circonstances, on peut singulièrement favoriser la production de l'amide en introduisant le mélange d'ammoniaque et d'éther dans un tube scellé à la lampe, qu'on expose pendant plusieurs jours à l'action d'une température de 100 degrés.

On peut obtenir également des amides par l'action réciproque du gaz ammoniac sec et des acides anhydres. Tel est le procédé qu'on emploie généralement pour la préparation des amides acides.

On peut enfin obtenir un grand nombre d'amides en faisant agir du gaz ammoniac sec sur des corps chlorés; c'est ainsi que, par l'action du gaz ammoniac sec sur l'acide chlorocarbonique, sur l'acide chlorosulfurique et sur le chlorure d'acétyle, on obtient la carbamide, la sulfamide et l'acétamide; il se produit, en outre, une certaine quantité de sel ammoniac. Ces diverses réactions peuvent se définir de la manière suivante :

$$CO, Cl + 2AzH^3 = ClH, AzH^3 + CO, AzH^2,$$
$$SO^2, Cl + 2AzH^3 = ClH, AzH^3 + SO^2, AzH^2,$$
$$C^4H^3O^2Cl + 2AzH^3 = ClH, AzH^3 + C^4H^3O^2, AzH^2.$$

Si le chlorure, le bromure et l'iodure employés renferment des radicaux fonctionnant à la manière de l'hydrogène, tel que le méthyle, l'éthyle, l'amyle, le phényle, etc., l'amide qu'on obtient jouit dans ce cas de propriétés basiques énergiques, c'est une véritable ammoniaque à laquelle on a donné naissance. Nous entrerons dans de grands détails relativement à la formation de ces

produits, lorsque dans une leçon prochaine nous traçerons l'histoire des bases organiques.

M. Gerhardt conseille de remplacer le gaz ammoniac sec par le carbonate d'ammoniaque anhydre. Cette méthode, fort commode pour la préparation des amides insolubles ou peu solubles, consiste à traiter directement à froid le carbonate d'ammoniaque solide du commerce par les chlorures correspondants aux acides dont on veut former les amides. Il suffit de broyer le chlorure dans un mortier avec le carbonate d'ammoniaque et de chauffer légèrement la masse pour obtenir l'amide correspondante, que quelques lavages à l'eau froide débarrassent ensuite du sel ammoniac et de l'excédant du carbonate.

Les sels ammoniacaux formés par les acides polybasiques, soumis à l'action d'une chaleur ménagée, dégagent de l'eau laissant pour résidu des amides acides auxquelles on donne le nom d'*acides amidés*. Tel est le cas de la distillation du bioxalate d'ammoniaque

$$\underbrace{C^4O^6(AzH^4O, HO)}_{\text{Bioxalate d'ammoniaque.}} = 2HO + \underbrace{C^4H^3AzO^6}_{\text{Acide oxamique.}}.$$

Ces mêmes amides acides prennent encore naissance lorsqu'on fait agir le gaz ammoniac sec sur l'acide polybasique anhydre. Dans ce cas, il se forme un sel ammoniacal de l'acide amidé. Avec l'acide succinique anhydre, par exemple, on a

$$\underbrace{C^8H^4O^6}_{\text{Ac. succiniq.}} + 2AzH^3 = \underbrace{C^8H^6AzO^5, AzH^4O}_{\text{Succinamate d'ammonium.}}.$$

§ 953. Les amides, en fixant les éléments de l'eau, régénèrent les sels ammoniacaux. On peut atteindre ce résultat par une longue ébullition avec ce liquide à l'air libre; dans ce cas, la transformation est très-lente. Elle devient beaucoup plus rapide si l'on opère en vase clos à une température supérieure à 100 degrés.

Le contact des acides et des alcalis favorise la transformation des amides en sels ammoniacaux, en raison de l'affinité des premiers pour l'ammoniaque, ou des seconds pour les acides qui tendent à se produire. Opère-t-on à froid, l'action est très-lente; elle devient très-rapide, au contraire, si l'on opère à la température de l'ébullition : tels sont les résultats que fournissent les

acides et les bases étendus d'eau. Les acides concentrés peuvent agir tout différemment; c'est ainsi que l'acide sulfurique étendu donne avec l'oxamide du sulfate d'ammoniaque et de l'acide oxalique, tandis que l'acide sulfurique concentré produit bien encore du sulfate d'ammoniaque, mais on obtient en même temps un dégagement d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et de cyanogène.

Les amides des acides monobasiques soumis à l'action simultanée de la chaleur et de corps déshydratants perdent 2 molécules d'eau donnant alors naissance à des composés qu'on désigne sous le nom de *nitriles;* c'est ainsi que l'acétamide

$$C^4H^5AzO^2$$

donne le composé

$$C^4H^3Az$$

qu'on désigne sous le nom d'*acétronitrile.*

Ceux-ci reproduisent l'amide en fixant 2 équivalents d'eau, et par suite le sel ammoniacal en en fixant 4. Un acide monobasique perdant 2 molécules d'eau forme donc une amide; en perd-il 4, il donne un nitrile. Le protoxyde d'azote fourni par la distillation de l'acide azotique représente donc le nitrile azotique. Les acides amidés, en perdant 2 molécules d'eau, donnent des amides d'une autre espèce, auxquelles on donne le nom d'*imides,* et qui se comportent à leur égard de la même manière que les nitriles à l'égard des amides neutres.

§ 954. En rapprochant les composés précédents de la substance obtenue par l'action du potassium sur l'ammoniaque, on fut conduit à considérer les produits précédents comme des composés du produit AzH^2, équivalent de O ou de Cl, auquel on donna le nom d'*amidogène,* avec les radicaux des différents acides, de manière à produire des amidures analogues aux oxydes. Lorsque plus tard, par la distillation ménagée des sels ammoniacaux acides formés par des acides polybasiques ou par l'action de l'ammoniaque sèche sur les mêmes acides anhydres, on eut obtenu de nouveaux composés, qu'on désigna sous le nom d'*acides amidés,* il ne fut plus possible d'admettre, dans la constitution de ces corps, l'existence de l'amidogène AzH^2. Dès lors M. Laurent fit intervenir un nouveau radical formé d'azote et d'hydrogène, auquel il donna le nom

de *imidogène*, et auquel il assigna la formule

$$AzH.$$

Mais ce nouveau radical devint bientôt insuffisant par suite de la découverte de nouvelles amides entièrement exemptes d'hydrogène : tel est le cas d'une des amides formée par l'acide phosphorique, dont la composition est représentée par la formule

$$AzPhO^2.$$

Or M. Gerhardt, pour faire disparaître toutes ces difficultés, propose de faire dériver toutes les amides du type ammoniaque, de la même manière qu'il fait dériver du type eau les alcools, les éthers et les acides. De même qu'on peut écrire les formules de l'alcool, de l'éther et de l'acide acétique en partant de l'eau :

$$\text{Eau} \ldots\ldots \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol.},$$

$$\text{Alcool} \ldots\ldots \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol.},$$

$$\text{Éther} \ldots\ldots \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol.},$$

$$\text{Acide acétique} \ldots\ldots \left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol.};$$

de même, en partant de l'ammoniaque, on aurait

$$\text{Ammoniaque} \ldots\ldots \left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az,$$

$$\text{Éthylamide} \ldots\ldots \left\{\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az,$$

$$\text{Acétamide} \ldots\ldots \left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az.$$

Si l'on appelle *monobasique* un acide dérivant de 1 molécule d'eau

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2,$$

dans laquelle 1 molécule d'hydrogène est remplacée par un radical

négatif, acétyle, benzoïle, etc., l'amide correspondant au sel neutre de cet acide sera représentée par 1 molécule d'ammoniaque, dans laquelle 1 molécule d'hydrogène sera remplacée par ce même radical négatif; ainsi l'on aura

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol.},$$

Acide acétique....... $\left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = 4$ vol.,

Ammoniaque....... $\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = 4$ vol.,

Acétamide.......... $\left\{\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} Az = 4$ vol.

Si l'on appelle *bibasique* un acide dérivé de 2 molécules d'eau

$$\left.\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4,$$

dans laquelle 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par un radical négatif, on dira que l'amide correspondant au sel neutre de cet acide sera représentée par 2 molécules d'ammoniaque, dans laquelle 2 équivalents d'hydrogène seront remplacés par le même radical négatif biatomique; ainsi l'on a

Eau................ $\left\{\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4,$

Acide succinique..... $\left\{\begin{matrix} C^4H^4O^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4.$

Si de même on considère comme acide tribasique un acide dérivé de 3 molécules d'eau

$$\left.\begin{matrix} H^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6,$$

on aura

Acide phosphorique anhydre.... $\left\{\begin{matrix} PhO^2 \\ PhO^2 \end{matrix}\right\} O^6,$

Acide phosphorique hydraté.... $\left\{\begin{matrix} PhO^2 \\ H^3 \end{matrix}\right\} O^6,$

Phosphamide................. $\left\{\begin{matrix} PhO^3 \\ H^3 \end{matrix}\right\} Az^2.$

En partant de ce point de vue, c'est-à-dire en considérant les amides comme des azotures, de la même façon qu'on considère les acides comme des oxydes, M. Gerhardt a été conduit à effectuer sur les amides, à l'aide des chlorures organiques, des substitutions analogues à celles que M. Hofmann avait réalisées sur l'ammoniaque à l'aide des iodures des radicaux alcooliques. C'est ainsi qu'en faisant agir deux fois successivement le chlorure d'acétyle sur l'acétamide, on a finalement le composé

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \\ C^4H^3O^2 \end{matrix}\right\} Az.$$

La seule différence qui existe entre les produits de substitutions opérées par M. Hofmann et ceux qu'engendre M. Gerhardt, c'est que, tandis que dans les premiers le caractère basique de l'ammoniaque se retrouve tout entier, les seconds tendent, au contraire, à se rapprocher des acides. D'où il suit qu'un même type peut comprendre à la fois des acides, des bases et des corps neutres, les premiers étant placés à l'une des extrémités de la série, les seconds à l'autre, tandis que les corps neutres, formant pour ainsi dire la transition entre ces deux extrêmes, se trouvent placés au centre. Nous reviendrons d'ailleurs sur ce sujet à l'époque où nous nous occuperons de l'histoire des bases organiques.

QUARANTE-SIXIÈME LEÇON.

GÉNÉRALITÉS SUR LES MATIÈRES ORGANIQUES. — ANALYSE IMMÉDIATE. — ANALYSE ÉLÉMENTAIRE.

Distinction entre les substances organiques et les substances organisées. — Mobilité des éléments dans les substances organiques, dédoublement facile sous l'influence des réactifs, et transformation de produits complexes de l'économie en d'autres produits plus simples formés également sous l'influence de la vie. — Action de la chaleur sur les matières organiques. — Action des acides et des bases. — Principes de l'analyse immédiate. — Analyse élémentaire. — Dosage du carbone, de l'hydrogène, de l'azote, du chlore, du brome, du soufre. — Détermination de l'équivalent chimique des substances acides, basiques et neutres.

GÉNÉRALITÉS SUR LES MATIÈRES ORGANIQUES.

§ 955. On désigne sous le nom de *matières organiques*, les composés variés et nombreux qui se forment au sein de l'organisme vivant dans les végétaux et les animaux : de là les divisions adoptées par les anciens chimistes, de *chimie végétale* et *chimie animale*.

Lorsque ces substances sont cristallisables ou susceptibles de former des combinaisons cristallisées, ou bien encore lorsqu'elles se volatilisent sans éprouver de décomposition à une température fixe, qu'elles présentent, en un mot, des caractères nets et bien définis, se rapprochant, par l'ensemble de leurs propriétés, des composés de la nature minérale, on les appelle *substances organiques*.

On donne, au contraire, le nom de *substances organisées*, à celles qui, comme l'amidon, le ligneux, la fibrine, l'albumine, etc., servent aux fonctions vitales.

Les matières végétales et animales sont liées de la manière la plus étroite aux substances minérales; en effet, ne voyons-nous pas les composés si divers de la nature végétale prendre naissance

sous l'influence de l'acide carbonique, de la vapeur d'eau, de l'ammoniaque qui entrent dans la constitution de l'atmosphère au milieu de laquelle se développent les plantes. Il résulte de là que les matières végétales et animales ne doivent renfermer, dans leur plus grand état de complexité, que du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote. Ces quatre éléments constituent, en effet, la presque totalité de ces substances; à côté d'eux viennent se placer, toutefois, de faibles quantités de matières minérales, dont la nature varie avec les espèces. Celles-ci paraissent liées de la manière la plus étroite à leur existence, et restent sous forme de cendres lorsqu'on brûle la matière organique au contact de l'air.

§ 956. Nous sommes encore dans une ignorance absolue sur les moyens que la nature met en jeu pour engendrer, sous l'influence de quelques matières inorganiques, la gomme, le sucre, l'amidon, la fibre ligneuse, la graisse et les matériaux si complexes du sang et de la matière cérébrale. Nous ne connaissons la vie que par ses effets; nous en ignorons complétement la cause.

A ce problème vient s'en joindre un autre non moins compliqué, c'est celui de l'individualité. En effet, ne voyons-nous pas les plantes qui engendrent les poisons les plus actifs, croître dans le même sol et précisément à côté des végétaux qui produisent les substances alimentaires.

Toutes les matières organiques sont formées, il est vrai, de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et quelquefois d'azote; néanmoins les plantes et les animaux ne peuvent s'approprier ces éléments, que lorsque ceux-ci leur sont présentés sous certaines formes et dans des conditions données.

Chose remarquable, sous l'influence de cette force inconnue qu'on appelle la *vie*, à l'aide de molécules simples, *acide carbonique*, *eau*, *ammoniaque*, les végétaux élaborent ces molécules si complexes qui servent à l'alimentation de l'homme et des animaux. La vie vient-elle à cesser, ces molécules, abandonnées à elles-mêmes, se dissocient, se dédoublent sous l'influence d'autres forces, qui jouent un rôle précisément inverse, et que nous avons désignées sous le nom de *forces chimiques*, pour former des groupes plus simples.

§ 957. Toutes les matières retirées du règne organique ne renferment pas d'azote; ainsi le ligneux, l'amidon, le sucre, l'acide

tartrique, contiennent seulement du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Quelques composés ne renferment que du carbone et de l'hydrogène. Exemples : Huiles de térébenthine et de citron, etc. D'autres ne contiennent que du carbone et de l'oxygène. Exemples : Acides oxalique et mellitique anhydres.

Il en est, enfin, qui ne renferment que du carbone et de l'azote. Exemple : Cyanogène.

Les substances organiques ont donc toutes un élément commun, c'est le carbone ; et l'on peut dire que l'étude des matières organiques n'est autre que l'étude des combinaisons du carbone.

§ 958. Bien que nos procédés de laboratoire ne ressemblent en rien à ceux qu'emploie la nature, on a pu néanmoins, depuis quelques années, refaire un certain nombre de substances entièrement identiques à celles qui se sont produites sous l'influence de l'organisme vivant.

Telle est la transformation de l'amidon en sucre de fruits ; du sucre en acide oxalique ; du ligneux en acide formique ; de la salicine en hydrure de salicyle ; du cyanate d'ammoniaque en urée.

Dans toutes ces réactions, on change des molécules complexes et instables en des molécules plus simples et, par suite, plus stables ; on rapproche ainsi de plus en plus les substances organiques des produits de la nature minérale.

Nous pouvons bien changer l'amidon en sucre, celui-ci en acide oxalique, et ce dernier en eau et en acide carbonique ; mais la vie paraît seule capable de faire l'inverse : néanmoins, depuis un certain nombre d'années, ainsi que j'aurai l'occasion de vous le faire observer dans le cours de ces leçons, on est parvenu à reproduire, à l'aide de substances de composition simple, des composés beaucoup plus complexes.

§ 959. Toutes les substances organiques sont solides ou liquides à la température ordinaire ; leurs autres propriétés physiques varient beaucoup de l'une à l'autre. Ainsi les unes sont volatiles, tels sont : l'alcool, l'éther, le camphre, l'acide benzoïque, les huiles essentielles ; d'autres peuvent se vaporiser, en grande partie, dans un gaz inerte, tel est l'indigo ; d'autres, enfin, et ce sont les plus nombreuses, sont absolument fixes.

Les premières n'éprouvent aucune altération lorsqu'on les distille.

Les secondes se décomposent et se volatilisent en partie.

Les dernières se décomposent complétement et donnent des produits variables avec la nature de la substance soumise à la distillation, ainsi qu'avec la température à laquelle elle est exposée.

Ces produits sont, pour les substances exemptes d'azote, de l'eau, des gaz acide carbonique et oxyde de carbone, des carbures gazeux d'hydrogène, de l'acide acétique et des huiles empyreumatiques.

Celles qui sont azotées fournissent, en outre, de l'acide cyanhydrique et de l'ammoniaque qui s'unit aux acides qui prennent naissance en même temps.

Il arrive quelquefois que la substance soumise à la distillation se dédouble en produits qui présentent une relation simple avec la substance primitive. Tels sont les acides citrique, tartrique, malique. On donne aux substances formées dans ces circonstances le nom de *produits pyrogénés*.

La chaleur produit quelquefois des phénomènes de dimorphisme. Tel est le cas du sucre candi, qui, chauffé jusqu'à la fusion, se transforme en une matière transparente, d'aspect vitreux, à laquelle on donne le nom de *sucre d'orge*. La composition de ces deux corps est restée la même, mais leurs propriétés ont éprouvé des modifications notables. C'est ainsi que le sucre d'orge a perdu la faculté de cristalliser, et qu'il n'a besoin pour fondre que d'une température de 90 degrés, tandis que le sucre cristallisé exige une température de 180. Cette modification curieuse est due à la même cause que celle qui change le soufre dur en soufre mou, et le sucre d'orge ne diffère, en effet, du sucre cristallisé, que par la fixation d'une certaine quantité de calorique latent.

La chaleur produit quelquefois aussi des phénomènes d'isomérie. Tel est le cas de l'albumine liquide dont la chaleur détermine la coagulation.

§ 960. Certaines matières organiques, lorsqu'elles sont humides ou dissoutes, se décomposent spontanément à la température ordinaire. Les conditions les plus propres à opérer ces décompositions sont un air marquant 80 degrés à l'hygromètre de Saussure, et une température comprise entre 15 et 25 degrés. Les deux extrêmes de l'échelle thermométrique sont, au contraire, favorables à la conservation de ces substances.

On désigne les phénomènes produits dans ces circonstances sous

les noms de *fermentation*, de *putréfaction*, d'*érémacausie*, suivant la nature des substances auxquelles elles s'appliquent et des produits qui en sont la conséquence.

L'oxygène favorise en général ces sortes de décompositions.

L'eau n'agit presque jamais à froid sur ces substances que comme dissolvant. Celles où l'oxygène prédomine sont en général très-solubles; celles qui sont riches en carbone et en hydrogène s'y dissolvent à peine, au contraire, tandis qu'elles se dissolvent facilement dans l'alcool, l'éther et les huiles volatiles, corps qui renferment comme eux ces éléments en forte proportion.

§ 961. L'hydrogène, l'azote, le carbone, le bore, le silicium, sont sans action sur les substances organiques.

Le soufre et le phosphore se dissolvent dans quelques-unes, et notamment dans les matières huileuses.

Le chlore et le brome attaquent presque toutes les matières organiques et les transforment en de nouveaux produits, qui dans la plupart des cas ne diffèrent de la substance primitive que par la substitution de 1, 2, 3, etc., équivalents de chlore ou de brome à 1, 2, 3, etc., équivalents d'hydrogène. Quand l'iode agit sur ces matières, il se comporte d'une manière analogue. Dans tous les cas, le groupement mécanique primitif de la substance n'a pas subi la moindre modification.

Les bases minérales s'unissent directement aux substances acides et forment des sels. Lorsque la potasse ou la soude réagissent sur des substances neutres, elles donnent naissance à des résultats variés, mais toujours assez nets; pour un grand nombre de matières neutres, il se forme vers 200 degrés des acides acétique et oxalique. Si la substance est azotée, il se dégage en outre de l'ammoniaque, et l'on obtient souvent comme résidu un cyanure.

L'ammoniaque agit d'une manière spéciale; dans quelques cas elle produit des composés du genre des amides.

L'action des acides est très-variée; nous n'examinerons ici que celle des acides sulfurique, azotique et phosphorique.

Le premier les décompose en déterminant la formation d'une certaine quantité d'eau aux dépens de leurs éléments, et les ramenant à des formes plus simples: tel est le cas de l'alcool, qu'il sépare en eau et hydrogène bicarboné; si l'on élève trop la température, il les décompose en se détruisant lui-même.

Quelquefois il forme avec la matière organique des composés acides particuliers susceptibles de produire avec les bases des sels parfaitement cristallisés, dans lesquels ses propriétés se trouvent complétement dissimulées. Tel est le cas de l'alcool, qui, par simple mélange avec l'acide sulfurique concentré, donne de l'acide sulfovinique. D'autres fois enfin, loin de se comporter comme un corps déshydratant, il fixe sur la molécule de la substance, en présence de laquelle on le fait agir, une certaine quantité d'eau. C'est ainsi qu'il transforme l'amidon, la dextrine et la cellulose en une matière sucrée désignée sous le nom de *glucose*, identique à la matière sucrée des fruits acides.

L'acide phosphorique anhydre, en vertu de sa grande affinité pour l'eau, ne se décomposant pas à la manière de l'acide sulfurique, produit des réactions d'une grande netteté qu'on utilise avec avantage.

L'acide azotique décompose presque toutes les substances organiques. Dans la plupart des cas, il les détruit en provoquant une combustion partielle des éléments de la substance organique, et fournissant des produits beaucoup plus simples. Exemple : transformation de la fécule en acide oxalique. Quelquefois il agit en cédant 1 équivalent d'oxygène qui, en s'unissant à 1 équivalent d'hydrogène, forme de l'eau, tandis que l'acide hypoazotique, devenu libre, se substitue à la molécule d'hydrogène enlevée pour former un composé nouveau dont la dérivation s'explique facilement.

En effet, on a

$$C^a H^b O^c + AzO^5, HO = 2HO + C^a (H^{b-1}, AzO^4) O^c.$$

§ 962. Lorsqu'on examine attentivement les divers composés de la nature organique, on reconnaît qu'ainsi que dans la nature minérale il existe des produits dont on ne saurait séparer plusieurs sortes de matières sans en altérer d'une manière évidente les propriétés et la constitution; on les désigne sous le nom de *principes immédiats*. Ces produits peuvent s'unir entre eux en proportions rigoureusement déterminées, donnant alors des composés parfaitement définis; ou bien ils peuvent se mêler, pour ainsi dire, en proportions indéfinies, et ils constituent, dans ce cas, de simples mélanges analogues à ces minéraux, qui précédemment nous ont

permis d'extraire les différents corps simples ou composés de nature inorganique qu'ils recèlent en eux.

Une graine, un fruit, une feuille, un organe animal quelconque étant donné, on peut, comme dans le cas des produits naturels de la nature minérale, se proposer tout d'abord d'en retirer les principes immédiats qu'il renferme.

Cette sorte particulière d'analyse, de nature fort délicate et qui nécessite l'emploi de méthodes très-variées, porte le nom d'*analyse immédiate*. Elle s'applique à tous les corps organisés dont on veut isoler les espèces sans connaître la nature des éléments qui entrent dans leur composition. Si nous voulons aller plus loin et déterminer la nature et la proportion exactes des éléments qui forment ces espèces, nous ferons usage de méthodes particulières qui constituent l'*analyse élémentaire*.

Supposons qu'il s'agisse de faire l'analyse d'un produit naturel composé de divers principes mélangés en proportions indéterminées; prenons une amande, par exemple, semence formée de différents principes immédiats, qui, mélangés en proportions indéfinies, constituent par leur ensemble l'amande elle-même. La question qu'il s'agit de résoudre ici consiste donc à séparer ces principes, à les isoler de façon à pouvoir les étudier séparément d'une manière approfondie, soit dans le but de créer de nouvelles méthodes d'extraction plus simples, soit afin de nous rendre compte du rôle qu'ils sont susceptibles de jouer dans la substance elle-même. Pour atteindre ce but, il faut faire intervenir des corps qui n'exercent aucune action chimique sur ce produit, car, dans ce cas, nous ne retirerions pas les principes immédiats contenus dans la substance analysée, mais bien seulement les produits de leur altération. On fait intervenir d'ordinaire des dissolvants neutres, tels que l'eau, l'alcool, l'esprit de bois, l'éther ordinaire, quelques éthers composés, des huiles volatiles bien pures.

Pour plusieurs de ces corps le pouvoir dissolvant varie avec la température et avec l'état de concentration. C'est ainsi que l'alcoo et l'esprit de bois, à l'état absolu, sont susceptibles, pour une température donnée, de dissoudre en forte proportion des corps dont ils ne se chargeraient que faiblement s'ils étaient étendus d'eau. De même ces liquides pour un état de concentration donné se chargeront généralement d'une proportion d'autant plus grande de

matière, que leur température sera plus élevée. On comprend dès lors tout le parti qu'on peut tirer de pareils réactifs en les employant avec discernement.

Dans certains cas, on peut faire intervenir soit des acides, soit des bases, mais alors il est nécessaire d'employer ces réactifs dans un état de dilution convenable. On se sert des acides lorsqu'on veut retirer d'une matière organique un composé basique comme dans l'extraction de la morphine de l'opium, ou de la quinine des quinquinas; on fait intervenir des bases telles que la chaux, la baryte, l'oxyde de plomb, s'il s'agit d'extraire l'acide citrique des citrons, l'acide tartrique des raisins.

Lorsqu'on s'est procuré, par l'emploi des réactifs précédents. certaines substances en dissolution dans un liquide, on peut les séparer en faisant intervenir des sels métalliques dont l'acide ou la base sont susceptibles de former des précipités avec un ou plusieurs de ces principes, tandis qu'ils n'agissent pas sur les autres.

Supposons qu'on ait à sa disposition un mélange de gomme et de sucre cristallisable et qu'on verse dans cette liqueur du sous-acétate de plomb : l'oxyde de ce sel précipitera la totalité de la gomme, tandis qu'il n'agira pas sur le sucre. Au moyen du filtre, on séparera donc toute la gomme unie au protoxyde, tandis que le sucre restera tout entier dans la liqueur mêlé à l'excès d'acétate de plomb. Fait-on passer un excès d'acide sulfhydrique à travers cette liqueur, le plomb se précipite à l'état de sulfure, et l'on n'a plus qu'un mélange de vinaigre et de sucre dont on peut séparer ce dernier par l'évaporation. Met-on en suspension dans l'eau le composé de gomme et d'oxyde de plomb et dirige-t-on à travers cette seconde liqueur un courant d'acide sulfhydrique, il se forme comme tout à l'heure un précipité de sulfure de plomb, tandis que la gomme qui s'est dissoute dans l'eau peut encore en être séparée par l'évaporation.

Lorsque les matières qui constituent le mélange sont volatiles ou que du moins quelques-unes d'entre elles jouissent de cette propriété, la distillation permet d'en opérer la séparation, mais il faut, dans ce cas, diriger la chaleur avec circonspection et s'assurer si le produit obtenu préexistait bien réellement dans le mélange ou s'il provient d'une altération subie par des matières qui y existaient primitivement. Alors même que les substances qu'on se

propose de séparer par la distillation ont des points d'ébullition très-éloignés, on ne parvient pas à les isoler du premier coup à l'état de pureté, le produit le plus volatil entraînant toujours une petite quantité du produit plus fixe, ce dernier retenant toujours une faible quantité du produit plus volatil.

Ce n'est qu'en soumettant à de nouvelles rectifications les substances recueillies à diverses époques de la distillation, qu'on parvient à se procurer des espèces véritablement pures. On trouve quelquefois un grand avantage à effectuer ces distillations dans le vide, les tensions de vapeur de ces liquides présentant dans cette circonstance des différences beaucoup plus considérables que sous la pression normale de l'atmosphère.

Nous nous contenterons de citer ces quelques exemples relativement à la séparation des principes immédiats contenus dans un produit complexe d'origine organique. A mesure que nous étudierons les différents corps qui composent cette partie du cours, nous décrirons les méthodes usitées pour leur préparation, et vous comprendrez mieux alors par ces exemples convenablement choisis que par de longues généralités tout le parti qu'on peut tirer de l'emploi des réactifs.

§ 963. Les matières organiques les plus oxygénées ne renferment pas assez d'oxygène pour transformer en acide carbonique et en eau le carbone et l'hydrogène qu'elles contiennent.

Soumise à la distillation, la substance la plus simple et la plus oxygénée fournit donc, outre l'acide carbonique et l'eau, des hydrogènes carbonés, des produits liquides, et de plus un résidu charbonneux.

La distillation d'une matière organique ne peut donc rien nous apprendre sur sa composition élémentaire.

On détermine aujourd'hui la proportion des éléments d'un composé organique, non par la calcination ou la distillation, comme le faisaient les anciens chimistes, mais en brûlant les éléments qui le constituent par l'oxygène et pesant les produits qui se forment.

Par cette combustion, le carbone et l'hydrogène de la matière soumise à l'analyse passent, le premier à l'état d'acide carbonique, le second à l'état d'eau. Si la matière contient de l'azote, celui-ci se sépare tout entier à l'état libre ou peut être engagé dans une

combinaison bien définie telle que l'ammoniaque; quant aux matières minérales, elles restent à l'état de cendres.

Or la composition de l'acide carbonique et de l'eau est connue. On sait, en effet, que

11 d'acide carbonique renferment...	3 de carbone.
9 d'eau renferment..............	1 d'hydrogène.

On sait pareillement que 1 centimètre cube d'azote pèse $0^{gr},00126$, et que 17 grammes d'ammoniaque renferment 14 grammes d'azote.

On transforme donc ainsi par la combustion, au moyen de l'oxygène, la matière en produits connus qu'on peut facilement recueillir à part et évaluer en poids. On détermine, par conséquent, la teneur de la matière organique en carbone et hydrogène d'une manière rigoureuse; il en est de même de l'azote.

Tel est le principe général sur lequel repose l'analyse de toutes les matières organiques. Nous allons maintenant donner quelques détails sur la pratique du procédé.

§ 964. On brûle une quantité déterminée de la substance à analyser à l'aide d'un composé capable de céder facilement son oxygène aux corps combustibles. On se servait autrefois du chlorate de potasse. A cet effet, on forme avec la matière et le chlorate de potasse des boulettes qu'on fait tomber par petites portions dans un tube de verre disposé verticalement et chauffé au rouge. Les gaz formés par la combustion s'échappent par un tube disposé latéralement qui permet de les recueillir sur le mercure. Ce procédé fort remarquable, surtout si l'on se reporte à l'époque où il fut imaginé par MM. Thenard et Gay-Lussac, exigeant trop de soin et d'habileté de la part de l'opérateur, on s'est efforcé de le remplacer par des méthodes plus simples. Le remplacement du chlorate de potasse par l'oxyde noir de cuivre simplifia considérablement l'analyse organique. Le procédé de Gay-Lussac, modifié d'une manière heureuse par M. Liebig, est encore celui dont on fait usage aujourd'hui.

La combustion s'opère dans un tube de verre peu fusible, qu'on entoure en outre de clinquant (*fig.* 220) pour en soutenir les pa-

Fig. 220.



rois; ce tube est placé sur une grille de fer.

Dans la partie *a* (*fig.* 221), on place soit de l'oxyde de cuivre

Fig. 221.

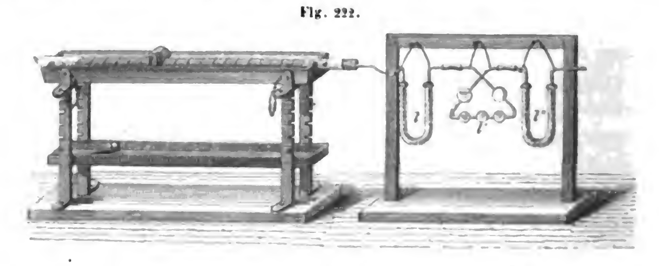


grossier, soit un mélange de chlorate de potasse et d'oxyde de cuivre destiné à fournir de l'oxygène gazeux à la fin de la combustion dans le cas où la substance brûle avec difficulté; en *b* est de l'oxyde de cuivre pur. L'espace *c* est occupé par un mélange intime de protoxyde de cuivre et de la substance à analyser. Enfin la partie *d* ne renferme que de l'oxyde de cuivre.

Les choses étant ainsi disposées, on commence par porter au rouge la partie *d*, puis on chauffe peu à peu le mélange de matière organique et d'oxyde, mettant un charbon quand le dégagement est trop lent, en retirant, au contraire, quand le dégagement devient trop rapide. Quand les gaz cessent de se dégager, on chauffe la partie *a* qui contient le chlorate de potasse, afin de brûler les dernières portions de carbone.

L'eau formée vient se condenser dans le tube *t* rempli de pierre ponce imprégnée d'acide sulfurique concentré (*fig.* 222). Ce tube

Fig. 222.



a été taré avec soin avant l'analyse; l'augmentation de son poids fait donc connaître l'exacte proportion d'eau qui a pris naissance.

L'acide carbonique privé d'eau arrive dans le petit appareil *t'* qui se relie, par l'intermédiaire d'un caoutchouc, au tube précédent. Cet appareil renferme de la potasse caustique, marquant 44 à 45 degrés de l'aréomètre, au moyen de laquelle l'absorption se fait d'une manière complète, ainsi que dans le tube *t''* qui contient de la potasse caustique en fragments. L'augmentation de poids que

ces tubes ont éprouvée fait connaître la proportion d'acide carbonique formé. La disposition donnée à l'appareil de Liebig (*fig.* 223) a pour but de multiplier les surfaces de contact entre le gaz carbonique et la liqueur alcaline.

Fig. 223.

L'oxyde de cuivre dont on fait usage pour ces combustions peut être préparé par différentes méthodes. S'agit-il d'obtenir un produit cohérent et d'une difficile réduction, on grille de la planure de cuivre dans la moufle d'un four à réverbère; la surface se recouvre d'une poussière noire qu'on peut séparer du métal inattaqué par un broyage, puis par un tamisage. En recommençant plusieurs fois cette opération, on finit par oxyder les fragments de cuivre d'une manière complète. On se contente souvent de griller la planure à la surface. Mélangée avec de l'oxyde fin, cette substance fournit une matière spongieuse qui ne laisse pas à craindre les obstructions que pourrait produire une colonne d'oxyde fin fortement tassée. Veut-on obtenir de l'oxyde plus divisé que le précédent et d'une réduction plus facile, on dissoudra de la planure de cuivre dans l'acide azotique du commerce, on évaporera la liqueur à sec, et l'on calcinera l'azotate de cuivre ainsi produit à la température du rouge sombre. On arrêtera l'opération dès qu'il ne se dégagera plus de vapeurs rutilantes et qu'on n'apercevra plus, dans la masse qui doit présenter une couleur noire, aucune trace de points verdâtres.

Il faut, suivant la nature de la substance soumise à l'analyse, suivre dans l'opération une marche différente. La matière renfermant seulement du charbon, de l'hydrogène et de l'oxygène, étant solide, sa combustion étant facile, et la substance jouissant en outre d'une certaine volatilité, il suffit de la mêler d'une manière intime avec de l'oxyde de cuivre fin dans un mortier de verre ou de porcelaine (*fig.* 224), et d'ajouter à la masse une certaine quantité de planure grillée pour en opérer la division. Si la matière est liquide et qu'elle soit fixe, ou du moins peu volatile, on l'introduira dans un petit tube fermé à l'une de ses extrémités, et l'on fera glisser ce dernier dans le tube à combustion, après y avoir introduit préalablement dans la partie fermée de la planure de cuivre grillée




Fig. 224.

formant une couche de quelques centimètres de hauteur. La substance présente-t-elle une grande volatilité comme l'éther, on l'introduira dans une petite ampoule fermée et étirée en pointe très-fine (*fig.* 225), de façon que le moindre effort exercé par la vapeur puisse en déterminer la rupture. Est-elle gazeuse à des températures comprises entre + 10 et + 40 degrés, comme l'éther chlorhydrique et le bromure de méthyle, on la dispose encore dans une ampoule; mais au lieu d'introduire cette dernière, comme précédemment, dans le tube à combustion, on la place en dehors, en la faisant communiquer à ce tube par l'intermédiaire d'un caoutchouc, ainsi que le représente la *fig.* 226. Si la substance enfin est difficile à brûler, telle que les houilles ou les résines, on termine la combustion dans l'oxygène, soit qu'on place au fond du tube à analyse un mélange de chlorate de potasse et de charbon, dont on élèvera convenablement la température pour en dégager l'oxygène, soit en faisant communiquer l'extrémité du tube avec un gazomètre rempli de ce gaz. La combustion de la matière organique se trouve ainsi complétée; de plus l'acide carbonique produit se trouve amené tout entier dans les appareils destinés à l'absorber.

Fig. 225.

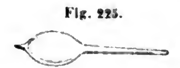


Fig. 226.



Afin d'éviter que la chaleur ne se propage trop rapidement dans le tube à combustion et n'amène, par suite, une décomposition trop prompte de la substance, ce qui donnerait des résultats inexacts, on fait usage d'un petit écran en tôle (*fig.* 227), qu'on recule vers la partie postérieure du tube à mesure que la combustion fait des progrès.

Fig. 227.

Dans le cas d'une combustion ordinaire, il est nécessaire, une fois qu'elle est terminée, de briser la pointe effilée du tube et de balayer l'acide carbonique qui le remplit, au moyen d'un courant d'air obtenu soit en aspirant avec la bouche, soit en le faisant communiquer avec un aspirateur.

§ 965. Lorsque la matière à analyser renferme de l'azote, il faut faire deux analyses séparées. Dans la première, qui s'effectue comme nous venons de le dire, avec cette seule différence qu'il faut placer du cuivre métallique dans la partie antérieure du tube, afin de dé-

composer les oxydes d'azote qui pourraient se former, et qui, absorbés partiellement par la potasse, donneraient pour l'acide carbonique un poids trop élevé, on dose le carbone et l'hydrogène.

L'azote peut se doser, soit en volume à l'état de gaz élémentaire en suivant une méthode analogue à celle que nous avons décrite pour l'analyse des acides azotique et hypoazotique, soit en faisant passer cet azote à l'état ammoniaque et l'évaluant en poids.

Dans le premier cas, on introduit au fond d'un tube de verre, de 1 mètre de longueur environ (*fig.* 228), 20 à 25 grammes de bicar-

Fig. 228

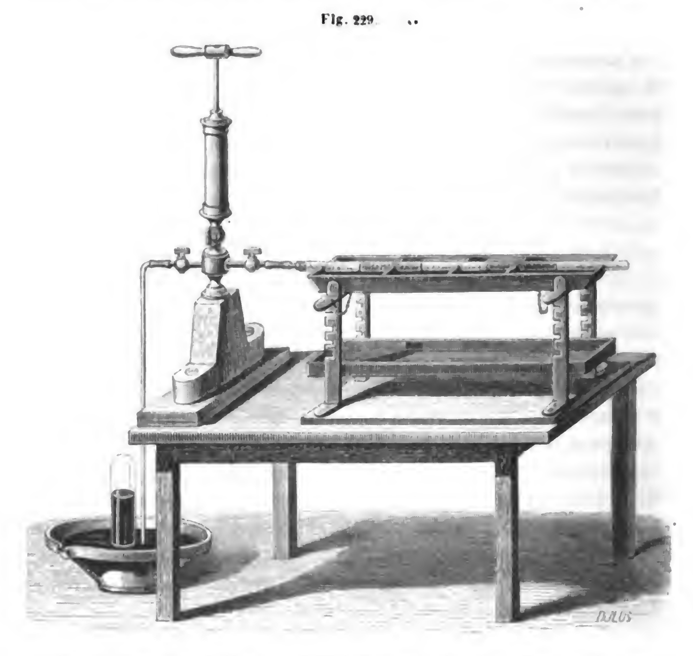


bonate de soude bien pur, par-dessus lequel on verse de l'oxyde de cuivre en quantité telle, qu'il forme une longueur de 5 à 6 centimètres; on ajoute alors le mélange de la substance organique avec une quantité convenable d'oxyde de cuivre qu'on recouvre d'une couche de ce dernier oxyde. Enfin on achève de remplir le tube avec de la planure de cuivre préalablement grillée, puis réduite par un courant d'hydrogène sec, ce qui donne un produit poreux susceptible de décomposer facilement les gaz. On adapte alors à l'extrémité ouverte du tube à combustion un tube propre à recueillir les gaz, en interposant toutefois entre eux une petite pompe pneumatique destinée à y faire le vide. Cette pompe, fonctionnant d'ordinaire assez mal, il est préférable de faire intervenir une plus grande quantité de bicarbonate de soude et d'adapter un tube à gaz à l'extrémité ouverte du tube à combustion.

L'appareil étant disposé de la sorte (*fig.* 229), on commence par chauffer à l'aide de quelques charbons la portion du tube qui contient le bicarbonate de soude, de façon à décomposer au plus les deux tiers de cette substance, les quelques litres d'acide carbonique ainsi dégagés permettant d'expulser la totalité de l'air contenu dans l'appareil. On peut reconnaître facilement, du reste, si l'expulsion de cet air est complète en recevant de temps en temps quelques centimètres de gaz dans un petit tube de verre bouché et l'agitant avec une dissolution de potasse : si l'absorption se fait sans laisser le moindre résidu, c'est une preuve évidente qu'il ne reste plus d'air dans l'appareil. Dès que ce terme est atteint, on dispose sur la cuve à mercure une éprouvette remplie de ce métal,

au sommet de laquelle on a fait parvenir, à l'aide d'une pipette

Fig. 229.



courbe, une dissolution concentrée de potasse ; c'est dans cette éprouvette qu'on fait rendre les produits de la combustion. On commence alors, comme dans les analyses ordinaires, à chauffer la partie antérieure du tube, puis on marche de proche en proche jusqu'à ce qu'on atteigne la matière organique. Lorsque la combustion de cette dernière commence, ses divers éléments, carbone, hydrogène et azote, s'unissent avec l'oxygène de l'oxyde de cuivre pour former de l'acide carbonique, de l'eau, des oxydes d'azote ; ceux-ci se décomposent au contact du cuivre incandescent qui s'empare de l'oxygène et met l'azote en liberté ; la vapeur d'eau se condense, l'acide carbonique est absorbé par la potasse, l'azote seul reste à l'état gazeux.

Lorsque la combustion est terminée, on chauffe le dernier tiers

de bicarbonate de soude, afin de balayer le tube par ce dégagement d'acide carbonique et de faire rendre la totalité de l'azote dans l'éprouvette. Le dégagement terminé, on transporte l'éprouvette dans une terrine remplie d'eau ; en débouchant son orifice, le mercure et la dissolution alcaline gagnent le fond en raison de leur plus grande densité et se trouvent remplacés par l'eau pure. On transvase alors le gaz dans une cloche graduée d'un plus petit diamètre que l'on maintient verticalement, en ayant soin de faire coïncider le niveau du liquide de la cloche avec celui de la terrine. Lorsque le gaz s'est mis en équilibre de température, on note son volume V, la température t, la force élastique de la vapeur d'eau f à cette température, et la pression barométrique H. Le poids de l'azote recueilli est alors donné par la formule

$$P = V \times 0^{gr},001256 \times \frac{1}{1 + 0,00367\,t} \times \frac{H - f}{0,760}.$$

Si la colonne de cuivre employée n'est pas suffisamment longue, si le dégagement des gaz est un peu trop rapide, il peut arriver qu'une certaine quantité de protoxyde et de bioxyde d'azote se trouve entraînée sans avoir pu se décomposer. Si le gaz ne renfermait que du protoxyde d'azote, les résultats de l'analyse ne seraient point troublés, le protoxyde d'azote renfermant son propre volume d'azote : il n'en serait plus de même du bioxyde ; celui-ci ne renfermant que la moitié de son volume de ce gaz, dès lors l'évaluation de cet élément serait trop élevée. Mais il est très-facile de reconnaître si le gaz contient du bioxyde d'azote : en effet, sa proportion est-elle un peu notable, le gaz manifestera par son mélange avec l'air une coloration d'un jaune rougeâtre ; n'en contient-il que des traces, on en reconnaîtra l'existence et l'on en pourra même déterminer la proportion en l'agitant avec une dissolution de sulfate de protoxyde de fer dans l'acide sulfurique concentré, ce réactif prenant une coloration rougeâtre dans son contact avec le bioxyde d'azote et l'absorbant avec facilité. On ne devra donc jamais négliger l'emploi de ce réactif pour reconnaître la pureté de l'azote recueilli.

Le dosage de l'azote sous forme d'ammoniaque consiste à chauffer la matière organique au rouge sombre avec de la *chaux sodée* dans un tube à combustion ordinaire et auquel on adapte un tube à

boules renfermant de l'acide chlorhydrique étendu (*fig.* 230). En effet, lorsqu'on chauffe une substance renfermant de l'azote avec de la potasse ou de la soude hydratée, l'eau de ces bases se trouve décomposée, l'hydrogène naissant s'unissant à l'azote pour former de l'ammoniaque; ce gaz arrivant au contact de la liqueur acide s'y combine pour former du sel ammoniac. La combustion étant achevée, on casse la pointe du tube à combustion et l'on aspire, à l'aide d'un tube relié par un caoutchouc à l'appareil à boules, pour faire arriver dans l'acide chlorhydrique la petite quantité d'ammoniaque qui reste encore dans le tube. Lorsqu'on a fait passer une quantité d'air suffisante pour entraîner tout le gaz, on détache le tube à boules, on verse l'acide qu'il contient dans une capsule, puis on le lave à plusieurs reprises avec un mélange d'alcool et d'éther, après quoi l'on ajoute à ce mélange un excès d'une dissolution de bichlorure de platine; il se précipite alors du chloroplatinate d'ammoniaque sous forme d'une poudre jaune. On évapore la liqueur à sec, puis on reprend le résidu par un mélange d'alcool et d'éther qui dissout l'excès de bichlorure de platine et ne touche pas au chlorure double. On recueille le précipité sur un petit filtre, on le lave avec le mélange précédent, on le sèche, puis on le pèse. Son poids fait alors connaître la proportion d'azote qu'il renferme et par suite la quantité de ce gaz contenu dans un poids donné de la matière soumise à l'analyse. On pourrait également calciner le chlorure double et déterminer le poids de l'éponge de platine. Sachant que $222^{gr},5$ de chloroplatinate d'ammoniaque renferment 14 grammes d'azote, on posera la proportion

Fig. 230.



$$222^{gr},5 : 14 :: p : x.$$

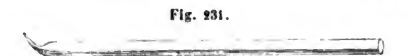
On peut modifier ce procédé de façon à opérer plus rapidement, en introduisant dans le tube à boules à la place de l'acide chlorhydrique un volume déterminé d'une dissolution titrée d'acide sulfurique. On opère la décomposition de la matière azotée comme tout à l'heure; l'ammoniaque se dissout à mesure qu'elle se forme dans l'acide sulfurique et affaiblit son titre : si donc, une fois l'opération terminée, on détermine de nouveau le titre de la liqueur,

puis qu'on le retranche du titre primitif, on obtient une différence qui correspond à la proportion d'ammoniaque absorbée et dont on peut la déduire par un calcul fort simple.

L'évaluation de ce titre se fait d'ordinaire au moyen d'une dissolution de chaux dans de l'eau sucrée. On commence par déterminer le nombre de centimètres cubes de la liqueur alcaline qu'il faut employer pour saturer exactement 10 centimètres cubes de la liqueur acide normale. Pour obtenir une grande précision, il faut que la liqueur alcaline soit assez étendue pour que la saturation en exige environ 100 divisions.

§ 966. Si la matière contient en outre du chlore ou du brome, on la chauffe dans un tube rempli de chaux pure (*fig.* 231), il se

Fig. 231.



produit alors du chlorure ou du bromure de calcium qu'on transforme ensuite en chlorure ou bromure d'argent dont la composition est connue.

La substance renferme-t-elle du soufre, on fait intervenir des corps oxydants tels que de l'acide azotique, de l'eau régale, de l'azotate ou du chlorate de potasse, substances qui, abandonnant au soufre, soit partiellement, soit totalement, l'oxygène qu'elles renferment, amènent ce corps à l'état d'acide sulfurique. On précipite ce dernier par un sel de baryte soluble, et du poids du sulfate de baryte obtenu on déduit celui du soufre contenu dans la substance organique.

En opérant ainsi que nous venons de le dire, on détermine la composition brute de la substance, c'est-à-dire les proportions de carbone, d'hydrogène, d'azote, etc., contenues dans 100 parties de cette substance.

§ 967. Pour compléter une analyse organique, il faut, après avoir déterminé la proportion des substances élémentaires qui entrent dans 100 parties de la matière analysée, fixer sa formule en équivalents et son poids atomique.

Nous allons indiquer la marche à suivre selon que la substance est acide, basique ou neutre.

Supposons, par exemple, que nous ayons soumis à l'analyse l'acide acétique pur le plus concentré possible et que $0^{gr},395$ de ce produit

nous aient donné $0^{gr},580$ d'acide carbonique et $0^{gr},235$ d'eau, nous en déduirons pour la composition en centièmes :

Carbone....................	40,0
Hydrogène....................	6,6
Oxygène....................	53,4
	100,0

Or les rapports des quantités de ces divers éléments, au poids de leurs équivalents respectifs, sont évidemment entre eux comme le nombre des équivalents qui entrent dans la composition de la substance, c'est-à-dire que les rapports $\frac{40,0}{6}$, $\frac{6,6}{1}$ et $\frac{53,4}{8}$ représentent ce nombre ou seulement un sous-multiple du nombre d'équivalents de chacun des corps carbone, hydrogène et oxygène qui entrent dans la substance analysée. En effectuant les divisions indiquées, on trouve

$$C = 6,6,\quad H = 6,6,\quad O = 6,6,$$

d'où l'on conclut pour la formule cherchée,

$$CHO,$$

qui n'est évidemment qu'un sous-multiple de la formule réelle.

Pour déterminer l'équivalent véritable de l'acide acétique, formons un sel neutre de cet acide, l'acétate de plomb par exemple. En brûlant ce sel bien desséché, on trouve qu'il contient sur 100 parties,

Acide acétique...............	31,30
Oxyde de plomb..............	68,70
	100,00

On déduit le poids atomique de l'acide au moyen de la proportion suivante :

$$31,30 : 68,70 :: x : 112.$$

On tire de là

$$x = \frac{112 \times 31,30}{68,70} = 51.$$

D'un autre côté, $1^{gr},06$ du même acétate sec, qui représentent

$0^{gr},333$ d'acide acétique, ont donné $0^{gr},574$ d'acide carbonique et $0^{gr},180$ d'eau. D'où l'on déduit

Carbone.	0,159
Hydrogène.	0,020
Perte représentant l'oxygène.	0,154
	0,333

En partant de cette analyse, on peut calculer ce qu'auraient donné 51 parties d'acide acétique, et l'on trouve les nombres suivants :

Carbone.	24,3
Hydrogène.	3,0
Oxygène.	23,7
	51,0

On trouvera comme précédemment le nombre des atomes élémentaires que ces chiffres représentent, en divisant chacun d'eux par le poids atomique du corps lui-même. On a donc ainsi :

$$\frac{24,3}{6} = 4,02\,C, \quad \frac{3}{1} = 3\,H, \quad \frac{23,7}{8} = 2,96\,O,$$

nombres qui conduisent à la formule

$$C^4 H^3 O^3$$

pour l'acide anhydre, et qui donnent, pour le poids de l'équivalent de l'acide acétique, 51.

Or, en quadruplant la formule trouvée plus haut, on obtient le nombre 60, qui ne diffère du précédent que de 9, poids d'une molécule d'eau.

L'acide acétique libre a donc pour formule

$$C^4 H^3 O^3 + HO.$$

§ 968. Par une méthode semblable, on parviendrait à trouver l'équivalent d'une substance basique. A cet effet, on détermine la proportion en poids de cette base, qui se combine avec 1 équivalent d'un acide inorganique, tel que l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique.

Considérons, par exemple, l'aniline, produit de composition simple qui prend naissance dans la distillation sèche de l'indigo sous

l'influence des bases alcalines, et qui se forme en outre dans diverses circonstances que nous apprendrons plus tard à connaître. l'analyse de cette substance conduit aux résultats suivants :

Cent parties en poids d'aniline renferment :

Carbone	77,42
Hydrogène	7,52
Azote	15,06
	100,00

Si l'on divise les nombres précédents par les poids de leurs équivalents respectifs, on obtient

$$\frac{77,42}{6} = 12,9, \quad \frac{7,52}{1} = 7,52, \quad \frac{15,06}{14} = 1,07,$$

nombres qui sont entre eux comme

$$12 : 7 : 1.$$

On déduirait de là pour la formule la plus simple de l'aniline, en évitant les équivalents fractionnaires,

$$C^{12}H^{7}Az.$$

Si nous combinons cette substance avec l'acide chlorhydrique, nous obtenons un sel cristallisé renfermant sur 100 parties,

Acide chlorhydrique	28,18
Aniline	71,82
	100,00

On en déduit le poids de l'équivalent de l'aniline au moyen de la proportion

$$28,18 : 71,82 :: 36,5 : x, \quad \text{d'où} \quad x = 93.$$

D'un autre côté, l'analyse élémentaire démontre que 1 gramme de chlorhydrate d'aniline renferme

Carbone	55,5
Hydrogène	6,2
Azote	10,9
Chlore	27,4
	100,0

D'où l'on déduit les rapports

$$\frac{55,5}{6} = 9,2, \quad \frac{6,2}{1} = 6,2, \quad \frac{10,9}{14} = 0,78, \quad \frac{27,4}{35,5} = 0,78,$$

qu'on peut traduire par les rapports plus simples

$$12 : 8 : 1 : 1,$$

ce qui conduit à la formule

$$C^{12}H^{8}AzCl = ClH, \; C^{12}H^{7}Az.$$

Le bichlorure de platine jouissant de la propriété de former avec les chlorhydrates de ces bases comme avec le chlorhydrate d'ammoniaque des composés parfaitement définis, la production d'un corps de cette nature va nous permettre de contrôler la formule précédente.

En effet, si nous soumettons à l'analyse le chloroplatinate d'aniline en déterminant chacun des éléments qui y sont contenus, on trouve que ce sel renferme en 100 parties,

Carbone....................	24,08
Hydrogène................	2,67
Azote.....................	4,70
Chlore....................	35,72
Platine....................	32,83
	100,00

En divisant chacun de ces nombres par le poids de l'équivalent du corps qui lui correspond, on trouve

$$\frac{24,08}{6} = 4,01, \quad \frac{2,67}{1} = 2,67, \quad \frac{4,70}{14} = 0,332,$$

$$\frac{35,72}{35,5} = 1,02, \quad \frac{32,83}{98} = 0,333,$$

nombres qui sont entre eux comme

$$12 : 8 : 1 : 3 : 1.$$

D'où l'on déduit la formule

$$C^{12}H^{7}Az, \; HCl, \; PtCl^{2}$$

qui confirme la précédente.

§ 969. S'il s'agit de corps neutres incapables de former des combinaisons avec d'autres corps, on doit les partager en trois classes.

Les uns sont volatils, et l'on peut déterminer le poids de leur équivalent au moyen de la densité de leur vapeur; les autres sont fixes, mais proviennent de corps d'un poids atomique connu par une réaction simple, ou se transforment par une réaction également simple en substances d'un poids atomique connu; enfin, les derniers sont fixes et ne se rattachent à aucune substance connue par une réaction nette. Dans les deux premiers cas, on peut arriver à la détermination de l'équivalent de la substance analysée; dans le dernier, rien ne contrôle l'analyse, et alors elle demeure fort incertaine.

Si la substance dont on veut déterminer l'équivalent chimique ne jouit ni de propriétés acides ni de propriétés basiques, il semble au premier abord qu'il soit impossible d'arriver au résultat qu'on se propose; néanmoins, dans certaines circonstances, il est possible de déterminer cet équivalent d'une manière aussi sûre que si la substance était acide ou basique. En effet, si l'on réduit en vapeur un acide hydraté bien pur, tel que l'acide acétique ou l'un de ses congénères, on ne tarde pas à reconnaitre que l'équivalent de ces corps fixé par la méthode que nous avons précédemment décrite, correspond à 4 volumes de vapeur; il en est de même à l'égard d'un grand nombre de bases qui jouissent de la propriété de se volatiliser sans éprouver de décomposition. Lors donc qu'une substance neutre sera susceptible de se réduire en vapeur sans s'altérer, la densité de sa vapeur nous permettra d'en fixer l'équivalent d'une manière parfaitement exacte, puisqu'il suffira de prendre pour équivalent de cette substance le nombre qui correspond à 4 volumes.

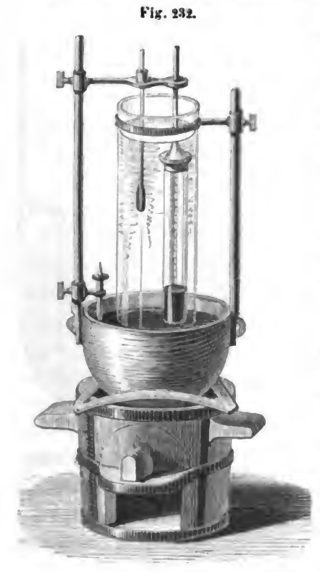
La densité d'une vapeur s'obtient en pesant un volume connu de cette vapeur à une température et sous une pression déterminés, puis comparant ce poids à celui d'un égal volume d'air pris dans les mêmes conditions.

Deux procédés permettent d'effectuer cette détermination; le premier, dû à M. Gay-Lussac, consiste à prendre un poids déterminé de la substance volatile, et à mesurer le volume de la vapeur qu'elle fournit; le deuxième, imaginé par M. Dumas, consiste à déterminer le volume de la vapeur et à en prendre ultérieurement le poids.

La méthode de M. Gay-Lussac (*fig.* 232), d'un emploi commode

orsqu'on n'a que de petites quantités de substances vaporisables à sa disposition, consiste à introduire dans une petite ampoule le liquide à vaporiser et à l'introduire après en avoir déterminé le poids dans une éprouvette remplie de mercure, et qui se trouve entourée d'un manchon rempli d'eau. L'eau étant amenée à la température de son ébullition, bientôt la petite ampoule crève, et le liquide qu'elle renfermait se réduit en vapeur; celle-ci déprime graduellement le mercure, et bientôt, lorsque l'équilibre de température s'est établi, le volume demeure constant. On note alors rigoureusement le volume de la vapeur, la température, la hauteur du baromètre et la hauteur du mercure soulevé dans l'éprouvette.

Fig. 232.



Soient

V le volume observé en centimètres cubes,
H la hauteur du baromètre,
h la hauteur du mercure soulevé dans l'éprouvette,
t la température de la vapeur,
H — *h* représentera la force élastique de la vapeur.

On aura dès lors, pour le volume V′ ramené à la température de 0 degré et à la pression normale de $0^{m},760$,

$$V' = \frac{(V \times H - h)}{760\,(1 + 0,00366t)}.$$

Cette méthode, comme on le voit, ne peut s'appliquer qu'à des substances susceptibles de se réduire en vapeur à des températures notablement inférieures au point d'ébullition de l'eau. La méthode de M. Dumas (*fig.* 233 et 234), dont nous allons donner une description sommaire, permet d'effectuer ces déterminations alors

que le point d'ébullition du liquide s'élève jusqu'à 300 degrés au

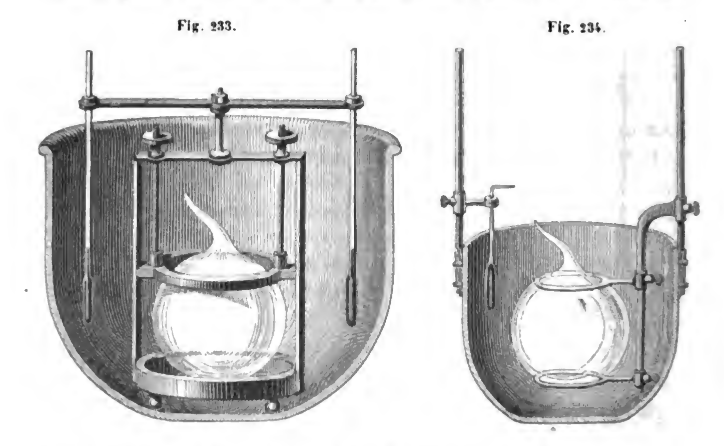


Fig. 233. Fig. 234.

moins. Ce procédé consiste à chauffer un ballon effilé d'une contenance de $\frac{1}{4}$ de litre à $\frac{1}{2}$ litre, renfermant un excès de la matière à vaporiser dans un bain dont la température doit être portée à 40 ou 50 degrés au moins au-dessus de la température d'ébullition de ce liquide. Lorsque l'excès de matière a été volatilisé par la chaleur, on ferme à l'aide du chalumeau la pointe effilée qui termine le col du ballon; on obtient de la sorte un vase rempli de vapeur à une température rigoureusement déterminée sous la pression de l'atmosphère au moment où l'on a fermé le ballon; en déterminant ensuite la capacité du ballon et le poids de la matière qui s'y trouve, on a tous les éléments nécessaires pour déterminer à l'aide du calcul la densité de cette vapeur.

Je n'insisterai pas davantage sur la pratique de ce procédé qui vous sera décrit d'une manière détaillée dans le Cours de Physique.

Les substances organiques peuvent se diviser en trois grands groupes, savoir : 1° acides; 2° bases; 3° corps neutres.

Nous commencerons cette étude par l'examen des composés neutres qui sont les plus complexes, et les plus difficiles à définir, en ne passant en revue que les plus importants.

QUARANTE-SEPTIÈME LEÇON.

CELLULOSE. — AMIDON. — INULINE. — DEXTRINE. — GOMMES. — PRINCIPES GÉLATINEUX DES FRUITS.

Principes immédiats ternaires des végétaux.—Cellulose, propriétés, préparation, action de l'eau, des acides et des alcalis. — Altération spontanée des matières ligneuses, moyens de préservation. — Amidon, constitution du grain d'amidon. — Propriétés de l'amidon, action de la chaleur, action de l'eau, empois, action des bases, action des acides, conversion en dextrine. — Extraction de l'amidon, 1° des pommes de terre; 2° des céréales. — Inuline, préparation, propriétés. — Dextrine, préparation, propriétés, applications. — Gommes, principes constituants des gommes, arabine, cérasine, bassorine. — Principes gélatineux des fruits, pectose, pectine, parapectine, métapectine, acides pectosique, pectique, parapectique, métapectique. — Pectase. — Théorie de la formation des gelées végétales.

---

§ 970. Parmi les produits qu'on retire du règne organique, les uns, par leurs apparences, par leur manière d'être, se rapprochent des composés de la nature minérale, avec lesquels ils se confondent en quelque sorte. Ces produits présentent une composition définie et des caractères parfaitement tranchés; ils cristallisent, ou du moins sont susceptibles de former des combinaisons cristallisables, ou bien se volatilisent sans décomposition; ils constituent, en un mot, de véritables espèces, et l'étude de leurs transformations intéresse le chimiste au plus haut degré. Les autres, incristallisables, nécessaires pour la plupart à l'accomplissement des phénomènes de la vie, se modifiant avec la plus grande facilité sous des influences souvent très-faibles, offrent au physiologiste un intérêt puissant; mais leur étude n'a pour le chimiste qu'un intérêt secondaire.

Ces corps, qui sont neutres, jouent pour la plupart un rôle considérable dans les applications industrielles; c'est par eux que nous commencerons l'étude des matières organiques. Cette marche

nous offre un avantage, en ce que, par les modifications qu'elles éprouvent de la part des réactifs, elles fournissent des composés plus simples, par suite mieux définis, et que nous examinerons d'une manière approfondie.

CELLULOSE.

§ 971. Lorsqu'on examine attentivement les organes des jeunes végétaux, en s'aidant du microscope, on aperçoit au milieu des liquides qui constituent la séve du végétal, des points flottants qui se dilatent graduellement en prenant l'aspect de véritables sacs, s'accolant les uns aux autres, et finissant par former un véritable tissu qui présente une certaine régularité (*fig.* 235). On donne, pour cette raison, à ce dernier le nom de *tissu cellulaire*. Quelquefois il s'établit d'une cellule à l'autre, dans le sens de la longueur, une libre communication, par suite de la rupture des diaphragmes qui formaient les surfaces de contact : il en résulte alors de véritables vaisseaux. Tel est le résultat que nous présentent les plantes textiles (lin, chanvre, etc.). On donne à ce tissu, pour le distinguer du précédent, le nom de *tissu vasculaire*.

Fig. 235.



Ce tissu, quelle que soit son apparence, présentant la même composition dans tous les végétaux, a reçu des chimistes le nom de *cellulose*. Non-seulement cette matière existe dans les plantes, mais on la trouve encore dans un grand nombre d'animaux inférieurs.

Cette matière, qu'on rencontre presque entièrement à l'état de pureté dans la moelle du sureau, est un produit ternaire formé de carbone, d'hydrogène et d'oxygène dans les proportions qui servent à constituer l'eau.

Cette composition est identique à celle de l'amidon et de la dextrine, ainsi que nous aurons l'occasion de le constater dans cette

leçon. Comme ces produits, par simple fixation d'eau, la cellulose peut se convertir en glucose.

§ 972. La cellulose à l'état de pureté est blanche, solide, diaphane, insoluble dans l'eau froide, l'alcool, l'éther et les huiles grasses ou volatiles. Sa pesanteur spécifique est plus grande que celle de l'eau.

Lorsqu'elle présente une faible agrégation, comme dans certaines variétés de lichens, une ébullition prolongée avec de l'eau la convertit en dextrine.

L'acide sulfurique concentré à froid la désagrége sans la colorer; elle devient alors soluble dans l'eau et se transforme également en dextrine. L'acide phosphorique concentré se comporte d'une manière entièrement analogue.

La potasse et la soude caustiques en dissolution la gonflent soit à froid, soit à chaud, mais ne la dissolvent que très-lentement, lorsque son agrégation est considérable.

L'acide acétique concentré et bouillant ne la désagrége pas.

L'acide azotique fumant fournit à froid, par son contact avec la cellulose, une substance fort remarquable qui possède la propriété de faire explosion lorsqu'on la chauffe ou qu'on touche un point de sa masse avec un corps incandescent. Ce produit peut se préparer avec la plupart des matières ligneuses; on le désigne sous le nom de *pyroxyle*, de *pyroxyline* ou de *fulmi-coton*.

La composition de ces produits varie dans certaines limites suivant les conditions dans lesquelles ils ont été obtenus. Toutefois, comme il ne se dégage aucun gaz dans la réaction qui leur donne naissance, on peut en conclure qu'ils renferment les éléments de la cellulose, plus un certain nombre de fois les éléments de l'acide azotique, moins les éléments de l'eau.

Les recherches récentes de M. Béchamp ont démontré de la manière la plus nette que, dans l'action réciproque de la cellulose et de l'acide azotique fumant, il se forme plusieurs produits distincts dont la constitution est entièrement différente de celle des composés qui prennent naissance dans l'action réciproque de ce même acide et de certaines substances telles que la benzine, la naphtaline, l'acide benzoïque, etc., qui échangent une ou plusieurs molécules d'hydrogène contre un nombre égal de molécules de vapeur nitreuse. Ici la cellulose perd successivement divers

équivalents d'eau qui se trouvent remplacés par un nombre égal d'équivalents d'acide azotique, et ce qui démontre ce fait de la façon la plus évidente, c'est qu'en faisant réagir l'acide sulfhydrique sur ces différentes celluloses nitriques, il y a réduction d'acide azotique, formation d'eau et reproduction de la cellulose, résultat que ne fournit aucune des substances dérivées par la substitution de la vapeur nitreuse à l'hydrogène. Ces composés peuvent être par conséquent assimilés, et par leur mode de formation et par la reproduction de la substance primitive, aux éthers, aux corps gras, etc., ainsi que nous aurons occasion de le démontrer plus tard.

La composition des différentes celluloses nitriques peut être exprimée par les formules

Cellulose trinitrique.............	$C^{24}H^{17}O^{17}$, $3AzO^5$,
Cellulose tétranitrique...........	$C^{24}H^{16}O^{16}$, $4AzO^5$,
Cellulose pentanitrique (pyroxyle).	$C^{24}H^{15}O^{15}$, $5AzO^5$.

Quoi qu'il en soit, on peut facilement se rendre compte des propriétés explosives de ces composés. Ceux-ci renferment, en effet, tout à la fois des éléments très-combustibles, hydrogène et carbone, ainsi qu'un élément très-comburant, l'oxygène, qui, par leur union mutuelle, peuvent donner naissance à des composés gazeux occupant, à la température de la détonation, un volume considérable relativement à celui de la substance qui a servi à les produire.

On avait pensé qu'il serait possible de substituer le pyroxyle à la poudre ordinaire dans les armes à feu, mais de nombreuses expériences ont démontré qu'en raison de l'instantanéité de la combustion, cette substitution était loin de réaliser les avantages qu'elle semblait promettre. En outre, la préparation de cette substance, si simple lorsqu'on n'opère que sur de petites quantités de matière, présente de graves dangers lorsqu'on vient à l'appliquer sur une grande échelle.

En modifiant la préparation du fulmi-coton, en remplaçant le mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique fumant par un mélange d'azotate de potasse et d'acide sulfurique au maximum de concentration dans le rapport en poids de 8 à 12, on obtient un produit soluble en assez forte proportion dans l'éther alcoolisé,

qui a reçu, dans ces derniers temps, d'importantes applications, notamment en chirurgie et en photographie. Ce produit, auquel on donne le nom de *collodion*, laisse dégager le dissolvant lorsqu'on l'expose à l'air, et se dépose en se contractant sous la forme d'un vernis fort adhérent, complétement imperméable à l'eau.

L'éther alcoolisé n'est pas le seul liquide capable de dissoudre cette substance; les acétates d'éthyle et de méthyle, ainsi que l'acétone, la dissolvent avec facilité.

§ 973. Le chlore, le brome et l'iode altèrent à la longue la cellulose et la détruisent.

La composition chimique de la cellulose, de quelque source quelle provienne, est représentée par la formule

$$C^{12}H^9O^9 + HO;$$

mais les propriétés qui dépendent de son agrégation offrent de très-grandes différences.

C'est ainsi que les membranes faiblement agrégées de divers lichens et du tissu d'un grand nombre de cryptogames peuvent se dissoudre par une ébullition prolongée avec de l'eau, en formant par le refroidissement une gelée que l'iode colore en bleu violacé, tandis que les tissus dont la cohésion a augmenté par la durée de la végétation résistent très-bien à ce traitement. Cette réaction de l'acide sulfurique et de l'iode est fréquemment employée dans l'étude microscopique des végétaux pour distinguer la cellulose des membranes azotées, qui sont dépourvues de cette propriété.

Nous voyons donc que, dans les différents états sous lesquels on la rencontre, la cellulose, tout en présentant la même composition, offre les états d'agrégation les plus variés, depuis les fibres résistantes des plantes ligneuses jusqu'aux jeunes membranes dont l'agrégation est si faible, qu'elle se rapproche de la matière amylacée.

§ 974. Le meilleur moyen de se procurer la cellulose consiste à la prendre dans le vieux linge, le coton, la moelle de sureau, le papier, etc., qui renferment cette matière à peu près pure ou desquels on peut l'extraire par des traitements faciles.

Pour la retirer du bois, il faut employer des procédés longs et pénibles. Il faut, en effet, commencer par réduire le bois en poudre, puis broyer cette dernière à la molette sur une table de granit.

On chauffe ensuite au bain d'huile avec de l'eau contenant $\frac{1}{10}$ de son poids de potasse caustique en dissolution, et l'on évapore à siccité en chauffant modérément. On épuise par l'eau bouillante, puis on fait réagir le chlore ou le chlorure de chaux; on lave à l'acide chlorhydrique, puis à l'eau distillée; enfin on sèche de nouveau la matière obtenue. La cellulose pure se présente alors sous la forme d'une poudre blanche.

§ 975. A côté de la cellulose, on rencontre dans les bois une proportion variable d'une substance azotée soluble ou du moins possédant une faible cohésion. Cette matière, susceptible d'une altération facile, entraîne les différentes parties du bois dans sa décomposition. De plus, en raison même de sa nature azotée, elle constitue un véritable aliment pour les insectes qui, envahissant le bois, en amènent également la destruction. Si donc on fait pénétrer dans le bois des substances qui rendent inerte la matière azotée en s'y combinant, on pourra prévenir l'altération du bois par l'une ou l'autre des deux causes précédentes.

On peut employer à cet usage les huiles fixes et volatiles, les résines, l'acide pyroligneux, le sulfate de fer, le pyrolignite de fer, le bichlorure de mercure, etc.

Pour faire pénétrer ces différentes substances dans le bois, on peut employer différents procédés. M. Bréant fait intervenir une pression plus ou moins forte à la surface du liquide dans lequel plongent les pièces.

M. Moll conseille de raréfier l'air dans les pores du bois par une injection de vapeur, puis à remplacer cette dernière par une dissolution renfermant la substance préservatrice.

Enfin M. Boucherie conçut l'ingénieuse idée d'employer la force ascensionnelle de la séve pour faire pénétrer dans toutes les parties du bois la substance destinée à en opérer la conservation. A cet effet, on pratique une entaille à la partie inférieure de l'arbre, puis on l'entoure d'un sac formé d'une matière imperméable, dans lequel on place la liqueur qui doit le pénétrer. Il suffit de réserver un bouquet de feuilles à la partie supérieure pour que l'aspiration soit suffisante.

En introduisant successivement dans le végétal des liquides susceptibles de réagir l'un sur l'autre, et de produire par double décomposition des produits colorés, on peut obtenir des nuances

si variées et si remarquablement accidentées, qu'on avait espéré tout d'abord en tirer un parti fort avantageux pour l'ébénisterie; l'expérience n'a malheureusement pas fourni les résultats qu'on était en droit d'espérér de ce procédé.

Lorsque le bois est soumis à des alternatives de sécheresse et d'humidité, il pourrit. Les plantes répandues sur le sol se transforment dans ces conditions en *terreau*. Au fond des marais, les végétaux herbacés passent à l'état de *tourbe*. Cette tourbe et ce terreau renferment de l'acide ulmique en proportions notables.

Dans le sein de la terre, les végétaux enfouis éprouvent une décomposition lente qui donne naissance aux *lignites*, à la *houille*, à l'*anthracite*.

AMIDON.

§ 976. On rencontre dans les cellules de certaines plantes une substance blanche affectant la forme de grains arrondis, à laquelle on donne le nom d'*amidon* ou de *fécule amylacée*. C'est principalement dans les tubercules de la pomme de terre et dans les graines des céréales que cette substance existe en proportions un peu considérables, c'est aussi de ces matières qu'on l'extrait pour les besoins de l'industrie.

De quelque plante qu'on retire la fécule, on lui trouve des propriétés identiques.

Leuwenhoeck, examinant au microscope les grains d'amidon, reconnut que ceux-ci possèdent une forme ovoïde (*fig.* 236) et présentent deux points singuliers auxquels on donne le nom de *hiles*. Des expériences d'optique ont démontré que ceux-ci étaient disposés de telle sorte, que la ligne passant par ces points était un axe de symétrie de la substance. L'amidon diffère donc complétement, par sa texture, de la matière pulvérulente qui constitue les précipités chimiques ordinaires.

Fig. 236.



M. Raspail, dans un travail considérable sur la fécule, considéra chaque grain comme formé d'une enveloppe solide contenant un liquide de nature gommeuse. Il résultait de là que les transformations que subit l'amidon étaient le résultat d'opérations mécaniques qui déchiraient les petites vessies et en faisaient sortir le liquide; les pellicules minces qui servaient d'enveloppes grossissaient en s'humectant, et donnaient à l'empois sa consistance.

Fig. 237.



Par des expériences microscopiques plus récentes, M. Payen a démontré que l'amidon est une substance formée de plusieurs pellicules superposées. En pressant la matière entre deux corps durs (*fig.* 237), on la déchire; les fractures ont toutes lieu en passant par le point central.

Les grains d'amidon ont des formes et des grosseurs variables; l'amidon de la pomme de terre est le plus gros. Les grains formés par les tubercules des grosses pommes de terre de Rohan n'ont pas moins de 0,185 de millimètre de diamètre.

La fécule des autres plantes est en grains infiniment plus petits; dans la betterave et les plantes aqueuses le grain n'a guère, en général, que 0,045 de millimètre de diamètre.

Enfin, les grains d'amidon du *Chenopodium quinoa* n'ont que 0,002 de millimètre de diamètre.

§ 977. L'amidon, privé de toute l'eau qu'il peut retenir, présente la composition suivante:

$$C^{12}H^{9}O^{9}, HO.$$

L'amidon, tel qu'il vient d'être extrait de la pomme de terre ou du froment, après avoir été lavé et placé sur un corps poreux susceptible d'absorber l'eau qui mouille les grains, contient, après vingt-quatre à trente heures, les $\frac{45}{100}$ de son poids d'eau, ce qui correspond à 15 équivalents d'eau pour 1 de fécule sèche.

Cet hydrate est donc représenté par

$$C^{12}H^{9}O^{9}, HO + 15HO.$$

La fécule, conservée pendant quelque temps à l'air dans des magasins secs, en retient encore environ 18 pour 100, ce qui correspond à 4 équivalents d'eau pour 1 de fécule sèche.

Cet hydrate a donc pour formule

$$C^{12}H^9O^9, HO + 4HO.$$

Placée dans le vide sec à une température de 15 à 20 degrés, la fécule perd deux nouveaux équivalents d'eau présentant alors la composition

$$C^{12}H^9O^9, HO + 2HO.$$

Chauffée à 125 degrés dans le vide sec, elle perd encore 2 équivalents d'eau, mais elle en garde obstinément un dernier, qu'on ne saurait lui enlever sans la détruire.

Sa composition est alors représentée par la formule

$$C^{12}H^9O^9, HO.$$

Dans ce dernier état, la fécule se présente sous la forme d'une poussière très-ténue qui vole dans l'air; elle est alors très-hygrométrique. Exposée pendant quelque temps au contact de l'atmosphère, elle reprend 4 équivalents d'eau.

Une température comprise entre 200 et 220 degrés modifie complétement les propriétés de la fécule, sans en changer la composition; elle devient soluble, et constitue un produit isomérique auquel on a donné le nom de *dextrine*.

Si, au lieu d'opérer avec de la fécule préalablement séchée à 125 degrés dans le vide, on prend la fécule contenant 4 équivalents d'eau, et surtout si l'on opère dans un tube fermé, la transformation précédente s'effectue à une température moins élevée, à 150 degrés environ.

On a désigné sous le nom de *dextrine* l'amidon ainsi modifié en raison de la propriété que possède cette substance, lorsqu'elle est dissoute et placée dans un tube terminé par deux plaques parallèles, de dévier le plan de polarisation vers la droite plus qu'aucune autre de celles que nous connaissons.

Si l'on prend 1 partie de fécule, qu'on la délaye dans 15 parties d'eau, et qu'on élève graduellement la température en ayant soin d'agiter sans cesse, aucun changement ne se manifeste avant que le mélange ait atteint une température d'environ 50 degrés. A 60 degrés, la suspension de l'amidon dans le liquide devient plus facile. Enfin à 75 degrés, l'eau s'épaissit et se prend en une masse pâteuse. Cette masse constitue l'*empois*.

Cet empois est formé par l'exfoliation des grains d'amidon, ceux-ci se gonflant d'abord et se brisant ensuite : si l'on refroidit cette espèce de colle, elle diminue beaucoup de volume, les feuillets se resserrent, et l'eau qui se trouvait emprisonnée tout à l'heure, peut maintenant s'écouler facilement.

L'amidon, même très-étendu dans l'eau, conserve, comme on le voit, entre ses particules de telles relations, qu'il suffit d'un abaissement de température pour les faire contracter et les agréger entre elles; celles-ci n'étaient donc pas dissoutes dans l'eau sous l'influence de la chaleur, et ce qui le prouve, c'est que si, au lieu d'employer des filtres ordinaires, on se sert, comme l'a fait M. Payen, des radicelles d'une bulbe de jacinthe, toute la fécule est arrêtée, et il ne passe que de l'eau pure.

Si, au lieu d'employer de l'eau pure, on prend de l'eau alcalisée, les grains se gonflent considérablement, et au bout de vingt-quatre heures ils occupent un volume égal à 70 ou 75 fois leur volume primitif : l'eau acidulée au moyen d'acide sulfurique, par exemple, produit des effets analogues.

Si, au lieu de chauffer la fécule dans l'eau à 70 ou 75 degrés, on porte la température à 125 ou 130 degrés, on n'obtient encore que de l'empois. Vers 150 degrés, la fécule semble se dissoudre et forme un liquide fluide et transparent. Par le refroidissement, il se dépose une grande quantité de petits granules qui se redissolvent dans l'eau à 75 degrés.

Si, au lieu de s'arrêter à 150 degrés, on va jusqu'à 160 degrés, la fécule se convertit presque entièrement en dextrine.

A 180 degrés, la dextrine se transformerait à son tour en sucre.

L'amidon en grains, l'empois et la dextrine sont identiques sous le rapport de la composition chimique, mais diffèrent complétement sous le rapport de l'agrégation. L'empois refroidi, comme nous l'avons dit, met en liberté de l'eau gommeuse qui contient de la dextrine, tandis que les téguments qui étaient en suspension se resserrent. En effet, toute la matière amylacée n'est pas décomposée au même moment, et, tandis que des grains se transforment complétement et passent à l'état de dextrine, d'autres ne font que se désagréger et se transforment en empois.

La dissolution d'iode est un réactif précieux pour suivre, dans ses différentes phases, la décomposition de l'amidon.

Dans de l'empois, qui est de la fécule déjà un peu désorganisée, la dissolution de l'iode donne une coloration bleue, mais la nuance de la liqueur tire un peu sur le violet. Si l'empois a été maintenu quelque temps à 100 degrés, l'amidon, rendu en partie soluble, prendrait alors une nuance violacée. L'ébullition a-t-elle été plus longtemps prolongée, de manière à désorganiser presque entièrement l'amidon, il ne se manifeste plus qu'une nuance rouge. Enfin, de la dextrine longtemps chauffée, où l'amidon est complétement désorganisé, ne donne plus de réaction par la dissolution d'iode. Ces nuances diverses permettent donc de juger des progrès de l'opération dans la transformation de l'amidon en dextrine.

Si l'on chauffe la liqueur bleue, elle perd de l'intensité de sa couleur à mesure que la température s'élève. Enfin, à 80 ou 85 degrés, la coloration disparaît, mais reparaît par le refroidissement.

La dissolution bleue exposée au soleil se décolore; cela tient à ce que l'iode, comme on sait, passe dans l'eau, sous l'influence des rayons solaires, à l'état d'acide iodhydrique.

L'action des acides étendus sur l'amidon donne lieu à la formation de nouveaux produits; si l'on ajoute à de l'empois de l'acide chlorhydrique ou mieux de l'acide sulfurique étendu d'eau, et qu'on fasse passer à travers ce mélange un courant de vapeur d'eau, l'amidon se change d'abord en dextrine, puis bientôt après en sucre de raisin.

Si l'on emploie de l'amidon à l'état solide et de l'acide sulfurique concentré, il se forme une combinaison cristallisable.

L'acide azotique à 1 équivalent d'eau dissout l'amidon et forme un composé dérivé de l'amidon par la substitution de l'équivalent de vapeur nitreuse à l'équivalent d'hydrogène; la matière ainsi produite porte le nom de *xyloïdine*. Si l'on emploie un excès d'acide, et si l'on chauffe, la xyloïdine est détruite, il se dégage des vapeurs rutilantes, et l'on obtient, comme produit final, de l'acide oxalique. Entre la xyloïdine et l'acide oxalique, il se forme des produits intermédiaires assez nombreux dont nous ne parlerons pas ici.

§ 978. L'amidon peut s'extraire soit de la pulpe des pommes de terre, soit de la farine des céréales. Dans le premier cas, on place la pulpe de pommes de terre sur un tamis, puis on la malaxe avec de l'eau, soit à la main, soit à l'aide de procédés mécaniques. Le

liquide en s'écoulant entraîne une matière blanche qui forme, au fond des vases dans lesquels on le reçoit, une couche cohérente et facile à séparer du liquide. Ce dernier présente toujours une coloration brune plus ou moins foncée, résultant de l'action de l'oxygène atmosphérique sur des substances qui existaient à l'état de dissolution dans les tubercules. On enlève alors cette eau, qu'on remplace par de l'eau pure, on agite fortement pour remettre la fécule en suspension, puis on abandonne au repos; on répète cette opération deux ou trois fois, en ayant soin d'enlever à la fin avec une racloire la partie supérieure du dépôt, qui renferme toujours des débris de pulpes, substances qui sont plus légères que l'amidon. La couche dure de fécule est alors découpée en morceaux, qu'on laisse égoutter pendant vingt-quatre heures, puis on les porte sur une aire en plâtre qui absorbe la majeure partie de l'eau : on introduit enfin la matière dans des séchoirs à air libre; au bout de six semaines on termine la dessiccation par une exposition au séchoir à air chaud.

On peut retirer l'amidon de la farine des céréales par deux procédés bien distincts : le premier est connu sous le nom d'*extraction par fermentation*, le second d'*extraction par lavage*.

Le premier consiste à délayer des farines avariées dans de grandes cuves, avec des eaux provenant d'une fermentation précédente, et qu'on désigne sous le nom d'*eaux sûres;* celles-ci, renfermant des substances particulières qui jouent le rôle de ferment, ont pour but d'activer la décomposition des substances qui accompagnent l'amidon, et, par suite, d'isoler cette substance. Le gluten, substance azotée très-complexe, et par conséquent très-altérable, se transforme graduellement en une série de produits solubles, tandis que, dans les mêmes circonstances, l'amidon n'éprouve aucune altération, ou n'en éprouve du moins qu'une très-lente.

Au bout de quinze jours au moins et de trente au plus, le gluten est devenu complétement soluble, la fermentation est terminée; rien n'est plus facile alors que de séparer l'amidon : il suffit, pour cela, de le soumettre à des lavages successifs; on l'égoutte ensuite, puis on le dessèche à l'aide des procédés que nous venons d'indiquer.

Le procédé d'extraction par lavage, qu'on doit à M. Émile Martin, consiste à former avec la farine une pâte consistante, et à sou-

mettre cette pâte à un lavage continu sur un tamis : l'eau qui s'écoule du tamis entraîne tout l'amidon que contient la pâte. Comme le dépôt renferme toujours de petites quantités de gluten, on le soumet à une fermentation de vingt-quatre heures, au moyen du levain, fourni par une opération précédente. On emploie, pour purifier et dessécher l'amidon, les mêmes opérations que précédemment. Par cette seconde méthode, le froment donne au moins 50 pour 100 d'amidon de bonne qualité, tandis que la précédente en fournissait à peine 40. Elle présente, en outre, un avantage, c'est de permettre d'isoler le gluten, qui constitue l'élément nutritif des farines, et qu'on peut employer à la fabrication des pâtes, telles que semoule, vermicelle, macaroni, etc.; tandis que, dans la méthode précédente, ce gluten se trouvait perdu.

INULINE.

§ 979. Les topinambours, les tubercules de dahlia, les racines de chicorée, de pyrèthre, et particulièrement la racine d'aunée, renferment une substance sensiblement insoluble dans l'eau froide comme l'amidon, mais soluble dans l'eau bouillante sans donner d'empois et sans bleuir par l'addition d'une solution aqueuse d'iode; on donne à ce produit le nom d'*inuline*. On l'extrait des plantes fraiches qui la renferment à la manière de l'amidon.

On peut également l'extraire des plantes sèches, en épuisant ces dernières par l'eau bouillante, filtrant la décoction aussi rapidement que possible, et évaporant à consistance de sirop; l'inuline se sépare par le refroidissement.

C'est une poudre blanche et fine entièrement semblable à l'amidon. Elle est dépourvue d'odeur et de saveur. Peu soluble dans l'eau froide, elle se dissout en forte proportion dans l'eau bouillante. L'alcool ne la dissout pas. L'analyse lui assigne la même composition qu'à l'amidon.

L'eau, par une ébullition prolongée, la convertit en un sucre incristallisable et fermentescible; les acides dilués opèrent plus rapidement cette transformation.

Chauffée un peu au-dessus de 100 degrés, l'inuline fond et se transforme en une matière poisseuse dont la saveur est douçeâtre, et qui se dissout facilement dans l'eau froide.

L'eau de chaux, le chlorure d'étain, l'acétate de plomb, les sels

de mercure et d'argent, le tannin ne précipitent pas la dissolution d'inuline; on obtient un précipité blanc volumineux en ajoutant au mélange d'inuline et d'acétate de plomb de l'ammoniaque.

L'acide azotique la convertit à l'ébullition en acide oxalique, sans trace d'acide mucique.

DEXTRINE.

§ 980. Nous avons vu précédemment sous quelles influences l'amidon peut se transformer en dextrine. Parmi les agents qu'on peut faire intervenir pour opérer cette transformation, deux surtout sont mis à profit pour obtenir la dextrine d'une manière commerciale : ce sont, soit la chaleur seule, soit la chaleur aidée de quelques millièmes d'acide azotique.

Le premier procédé présente d'assez grandes difficultés, en ce que la fécule exige, pour se transformer en dextrine, une température d'autant plus élevée qu'elle est plus sèche et que, par suite, la coloration augmente d'intensité avec la température. Afin d'obtenir la matière la moins colorée possible, il importe donc d'opérer avec de la fécule qui ne soit pas trop desséchée, et d'accomplir simultanément la réaction sur toute la masse.

Le second procédé, découvert par M. Payen, consiste à imprégner d'abord la fécule de 0,002 d'acide azotique à 40 degrés, et pour le répartir d'une manière uniforme dans toute la masse, on l'étend d'une proportion d'eau telle, que la fécule puisse absorber tout le liquide.

Après avoir été égrenée, la matière est desséchée dans un courant d'air, puis chauffée dans une étuve à une température de 100 à 110 degrés.

La dextrine obtenue par cette méthode est à peine colorée; elle convient très-bien, par suite, pour les apprêts des étoffes blanches ou teintes en nuances claires.

Elle possède exactement la même composition que la fécule; elle en diffère complétement en ce qu'elle est soluble dans l'eau à chaud et à froid.

Pure, cette substance est incolore et non colorable par l'iode.

L'acide azotique du commerce la convertit par l'ébullition en acide oxalique.

L'alcool étendu la dissout; concentré, il ne la dissout pas.

La dextrine est employée dans la fabrication de la bière, pour édulcorer les tisanes et dans diverses préparations alimentaires, notamment pour la préparation du pain de luxe.

On s'en sert dans les apprêts, encollages, applications de mordants. Enfin on l'emploie, depuis un certain nombre d'années, à la confection de bandes propres à maintenir les fractures. Elle remplace parfaitement la gomme, dont elle possède à la fois la composition et la plupart des propriétés.

GOMMES.

§ 981. On donne le nom de *gommes* à des produits naturels qui exsudent spontanément de certains arbres et qui sont doués de la propriété de former avec l'eau un liquide épais et mucilagineux. Ces corps, qui diffèrent sous plusieurs rapports, jouissent de la propriété commune d'être insolubles dans l'alcool et de se transformer en acide mucique sous l'influence de l'acide azotique.

On a constaté dans les diverses gommes l'existence de trois principes immédiats particuliers qui présentent la même composition que la cellulose, l'amidon et la dextrine, auxquels on a donné les noms d'*arabine*, de *cérasine* et de *bassorine*.

§ 982. L'*arabine* forme la presque totalité de la gomme arabique et de la gomme de Sénégal. Elle se dissout très-facilement dans l'eau; la dissolution est épaisse, visqueuse, insipide et inodore, laissant par l'évaporation un vernis brillant. Lorsque la dissolution renferme 18 pour 100 d'arabine, elle perd la propriété de passer à travers les filtres. Elle est insoluble dans l'alcool et se transforme en glucose par une ébullition prolongée avec de l'acide sulfurique affaibli.

Le sous-acétate de plomb la précipite complétement de sa dissolution aqueuse. Une dissolution très-étendue de sesquichlorure de fer devient jaune quand on y ajoute une solution de gomme, et donne, au bout de quelques heures, un précipité que l'acide azotique ne redissout pas. Une dissolution concentrée d'arabine se prend en une masse gélatineuse, quand on la broie avec le quart de son poids de borax.

L'acide azotique la transforme, à l'aide de la chaleur, en acide mucique.

L'arabine s'extrait de la gomme arabique, qui en est presque

exclusivement formée, par des lavages à l'eau, jusqu'à épuisement complet.

§ 983. Lorsqu'on épuise par l'eau froide les gommes qui exsudent généralement des arbres de nos pays, tels que pruniers, abricotiers, cerisiers, etc., on obtient un résidu plus ou moins abondant, présentant la même composition que l'arabine, mais en différant complétement par son insolubilité dans l'eau froide. Ce dernier, auquel on donne le nom de *cérasine*, se transforme complétement en arabine par l'ébullition avec l'eau.

§ 984. Enfin la *bassorine*, qu'on rencontre dans la gomme adragante et dans la gomme de Bassora, se gonfle dans l'eau sans s'y dissoudre. On prétend que par une longue ébullition, elle se convertit en arabine. La bassorine et la cérasine, de même que l'arabine, se convertissent en glucose sous l'influence de l'acide sulfurique affaibli, et en acide mucique par l'action de l'acide azotique.

PRINCIPES GÉLATINEUX DES FRUITS.

§ 985. On rencontre dans un grand nombre de racines et dans la pulpe des fruits verts une matière insoluble comme la cellulose, qui se transforme, dans l'acte de la maturation, en un produit très-soluble dans l'eau, susceptible de se changer, par l'ébullition avec ce liquide, en une substance qui se prend en gelée par le refroidissement. La matière insoluble est désignée sous le nom de *pectose*; le produit soluble auquel elle donne spontanément naissance a reçu le nom de *pectine*. On comprend, d'après ce que nous venons de dire, que s'il est facile d'extraire la pectine contenue dans un végétal, la séparation de la pectose doit, au contraire, présenter des difficultés insurmontables. En effet la pectose, de même que la cellulose dans laquelle elle est contenue, ne se dissolvant dans aucun réactif neutre (eau, alcool, éther, etc.), de même que cette dernière, et de plus éprouvant de la part des réactifs acides et basiques des modifications rapides et profondes, ne saurait être isolée. La propriété caractéristique de la pectose est de se transformer en pectine par une courte ébullition avec des acides très-étendus; par là elle se sépare complétement de la cellulose, qui, placée dans les mêmes circonstances, présente une résistance bien plus considérable et donne des produits tout à fait distincts.

La pectine existant dans les fruits parvenus à leur maturité peut donc s'extraire de ces derniers ; on peut également l'extraire des fruits verts, à la condition d'ajouter à l'eau dans laquelle on fait bouillir la pulpe une petite quantité d'acide sulfurique.

§ 986. Pour l'extraire des fruits mûrs, on en retire la plus grande quantité de jus possible par la pression, on le clarifie, puis, par des additions successives d'acide oxalique et de tannin, on précipite la chaux et la matière mucilagineuse qui y existent en proportions plus ou moins notables, après quoi l'on verse dans la liqueur éclaircie, soit par la décantation, soit par le filtre, un excès d'alcool qui précipite la pectine sous la forme de longs filaments gélatineux. Cette substance est lavée à l'alcool, dissoute dans l'eau, puis reprécipitée par l'alcool. En répétant plusieurs fois de suite ces traitements, jusqu'à ce que les réactifs n'indiquent plus la présence du sucre ou des acides, on parvient à se procurer de la pectine parfaitement pure. Si l'on partait de la pulpe des fruits verts, on la ferait bouillir avec une liqueur acide très-étendue, puis la transformation de la pectose en pectine une fois produite, on opérerait comme nous venons de l'indiquer.

§ 987. Pure, la pectine est blanche, soluble dans l'eau, neutre aux réactifs colorés, incristallisable ; l'alcool la précipite de sa dissolution aqueuse en filaments gélatineux. L'acétate de plomb neutre ne la précipite pas, le sous-acétate la précipite au contraire abondamment; il se forme alors une combinaison de pectine avec l'oxyde de plomb. Suivant M. Fremy, sa composition, déduite de l'analyse du sel de plomb, serait exprimée par la formule

$$C^{64}H^{48}O^{64}.$$

Lorsqu'on fait bouillir cette pectine pendant plusieurs heures avec de l'eau, elle se transforme en une substance isomère à laquelle ce chimiste a donné le nom de *parapectine*. Cette dernière, neutre, incristallisable, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool comme la pectine, se confondant en quelque sorte avec elle, en diffère néanmoins en ce que sa dissolution est abondamment précipitée par l'acétate neutre de plomb.

Ce dernier produit s'altère rapidement par l'ébullition avec des acides très-étendus et se métamorphose en une substance incristallisable, très-soluble dans l'eau comme les précédentes et insoluble

comme elles dans l'alcool, mais elle s'en distingue en ce qu'elle rougit le tournesol et qu'elle précipite le chlorure de barium, caractères dont ces deux matières sont dépourvues. On donne à cette substance le nom de *métapectine*.

Ces trois substances, pectine, parapectine et métapectine, jouissent de cette propriété commune de se transformer, au contact des alcalis, en un acide insoluble, d'apparence gélatineuse, connu longtemps avant leur découverte et désigné sous le nom d'*acide pectique*.

§ 988. La plupart des végétaux renferment à côté de la pectose un principe azoté, véritable ferment, auquel on donne le nom de *pectase*, qui exerce sur la pectine et ses isomères une action toute spéciale, engendrant un acide insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante et se précipitant par le refroidissement sous forme d'une substance gélatineuse à laquelle on donne le nom d'*acide pectosique*. Ce même produit se forme également lorsqu'on fait agir sur la pectine des dissolutions étendues de potasse ou de soude; si les liqueurs alcalines étaient plus concentrées et le contact maintenu plus longtemps, l'acide pectosique se transformerait à son tour en un nouvel acide, insoluble à chaud comme à froid, connu depuis longtemps sous le nom d'*acide pectique*, et qu'on préparait autrefois en faisant bouillir des pulpes de carottes ou de navets pendant un quart d'heure environ avec une dissolution étendue de carbonate de soude. Cet alcali réagit successivement sur la pectose et la pectine, et donne finalement un pectate alcalin qu'un acide minéral décompose facilement en mettant en liberté l'acide pectique sous forme d'une gelée qu'on purifie par des lavages à l'eau pure.

Cet acide, par une longue ébullition avec l'eau, se modifie successivement en se transformant à son tour en deux nouveaux acides solubles et de composition plus simple, auxquels on a donné le nom d'*acide parapectique* et *métapectique*.

§ 989. Maintenant il nous sera facile de nous rendre compte de la formation des gelées végétales, et d'en donner en quelque sorte la théorie.

Considérons un fruit vert, pomme ou groseille : le suc qu'il fournit par l'expression ne contient pas la plus légère trace de pectine; dans l'acte de la maturation, la pectose qui y est contenue se convertit graduellement en pectine et même en parapectine, sous

l'influence des acides organiques, citrique, malique, etc.; une partie de cette pectine reste dans le suc, lui donne de la viscosité et masque en partie l'acidité du fruit. Porte-t-on lentement ce suc à l'ébullition, la pectase qui y est contenue réagit sur la pectine et la transforme en acide pectosique qui, liquide à chaud, devient fortement gélatineux à mesure qu'il se refroidit : de là la formation de la gelée. Les framboises contenant beaucoup plus de pectase que les groseilles, on se rend dès lors très-bien compte du rôle important que joue l'addition de ce fruit dans la préparation des gelées de groseille. La pectase se coagulant quand on la met en présence de l'eau bouillante, et perdant alors toute son activité, vous concevrez qu'il est de toute nécessité d'échauffer graduellement le jus jusqu'à la température de l'ébullition; vous concevrez pareillement qu'il ne faut pas maintenir trop longtemps cette ébullition, sans quoi l'acide pectosique se modifierait à son tour et donnerait des produits solubles.

S'agit-il de préparer des conserves de fruits, comme il est nécessaire alors de paralyser l'action de la pectase, on comprend qu'il faut, dans ce cas, plonger le fruit dans l'eau bouillante.

Le tableau suivant, extrait du Mémoire de M. Fremy, fait connaître la composition de la pectose et de ses derivés :

	Formule de la substance libre.
Pectose.	Inconnue.
Pectine.	$C^{64}H^{40}O^{56}$, 8HO
Parapectine.	$C^{64}H^{40}O^{56}$, 8HO
Métapectine.	$C^{64}H^{40}O^{56}$, 8HO
Acide pectosique.	$C^{32}H^{20}O^{28}$, 3HO
Acide pectique	$C^{32}H^{20}O^{28}$, 2HO
Acide parapectique.	$C^{24}H^{15}O^{21}$, 2HO
Acide métapectique.	$C^{7}H^{5}O^{7}$, 2HO

QUARANTE-HUITIÈME LEÇON.

MATIÈRES SUCRÉES. — MANNITE. — GLUCOSIDES.

Sucre cristallisable de la canne et de la betterave. — Propriétés physiques. — Combinaisons du sucre avec les bases. — Action des acides. — Procédés d'extraction. — Glucose, propriétés physiques et chimiques, préparation. — Lactose ou sucre de lait, propriétés, préparation. — Mannite. — Examen de diverses substances sucrées. — Sorbine. — Dulcose. — Phycite. — Quercite. = Glucosides. — Salicine. — Populine. — Phlorizine.

SUCRES.

§ 990. Nous allons passer en revue dans cette leçon des produits importants qui, présentant des apparences et des propriétés différentes, se rattachent l'un à l'autre par un caractère commun, celui de se transformer, sous l'influence simultanée du ferment et de l'eau, en alcool et en acide carbonique.

Pendant longtemps on désigna sous le nom de *sucres* tous les corps doués d'une saveur douceâtre, quoique jouissant des propriétés les plus dissemblables. Aujourd'hui cette dénomination a été restreinte uniquement aux composés qui sont susceptibles d'éprouver la fermentation alcoolique.

Il existe deux variétés principales de sucres : la première, qui se sépare de ses dissolutions sous la forme de cristaux volumineux et d'une régularité parfaite, se rencontre dans la canne, la betterave, l'érable, la citrouille, les châtaignes, les tiges de maïs, et dans un grand nombre de fruits qui croissent sous les tropiques. Comme c'est généralement de la canne ou de la betterave qu'on extrait cette variété de sucre, on la désigne sous le nom de *sucre de canne*, ou *sucre de betterave*.

La seconde variété se rencontre dans les raisins, les pommes, les poires, les groseilles, et en général dans tous les fruits acides. On peut en outre lui donner naissance en faisant réagir sur un grand nombre de substances neutres, et plus particulièrement sur

l'amidon, de l'acide sulfurique affaibli. Cette seconde variété cristallise mal et ne peut être amenée que difficilement sous cette forme. On peut transformer de la manière la plus facile la première variété dans la seconde; mais jusqu'à présent, malgré des tentatives multipliées, on n'a pu produire l'inverse.

Dissoutes dans l'eau, ces deux variétés, qui présentent une saveur très-différente, peuvent être facilement distinguées l'une de l'autre, soit par l'action qu'elles exercent sur la lumière polarisée, soit par la manière dont elles se comportent avec une dissolution de tartrate de cuivre dans la potasse, la variété cristallisable n'exerçant aucune action sur ce réactif, même à la température de l'ébullition, tandis que la seconde en opère immédiatement la décomposition, dans ces circonstances, en précipitant de l'oxydule de cuivre.

La seconde variété peut seule se transformer en alcool et acide carbonique sous l'influence du ferment et de l'eau. La première variété n'est susceptible d'éprouver cette transformation qu'en passant transitoirement à ce nouvel état.

SUCRE DE CANNE.

§ 991. Ce produit, qui se rencontre dans un grand nombre de végétaux, paraît avoir été connu de toute antiquité dans certaines parties de l'Asie. Introduit en Europe quelques siècles avant Jésus-Christ, son usage n'est devenu général que depuis la découverte de l'Amérique.

Ses usages sont très-variés; il entre dans la préparation d'un grand nombre d'aliments. Sa consommation annuelle en France dépasse 130 millions de kilogrammes.

A l'état cristallisé, le sucre est représenté par la formule

$$C^{12}H^{11}O^{11}.$$

La nature des combinaisons du sucre avec certains oxydes métalliques conduit, ainsi que nous le démontrerons tout à l'heure, à considérer ce corps comme formé de

$$C^{12}H^{9}O^{9}+2HO,$$

dans lequel ces deux molécules d'eau pourraient être remplacées,

en tout ou en partie, par des oxydes métalliques, ainsi que nous le verrons plus bas.

Le sucre cristallisé renferme donc le carbone, l'hydrogène et l'oxygène dans les proportions suivantes :

C^{12}.........	72	42,12
H^{11}.........	11	6,43
O^{11}.........	88	51,45
	171	100,00

A l'état de pureté, le sucre est blanc. Il cristallise en prismes rhomboïdaux à sommets dièdres, dont la densité est égale à 1,606.

Ces cristaux se forment dans des liqueurs concentrées exposées au contact de l'air; afin d'en faciliter la séparation, on a soin de disposer dans la dissolution des fils sur lesquels viennent s'attacher les cristaux.

Le sucre se dissout dans le tiers de son poids d'eau à froid, et en toutes proportions à la température de l'ébullition. L'alcool faible le dissout assez bien, l'alcool absolu n'en dissout pas du tout à froid. L'acétate de plomb neutre ou basique n'en opère pas la précipitation, ce qui permet de le séparer d'un grand nombre de produits.

Si, au lieu de faire cristalliser le sucre par refroidissement, on concentre fortement la dissolution, puis qu'on la coule sur des tables de marbre, on obtient le sucre d'orge; dans ce nouvel état, le sucre est transparent et amorphe. Le sucre d'orge abandonné à l'air perd sa transparence et devient friable; l'altération commence à l'extérieur. Les parties opaques du sucre d'orge ont le même poids que les parties transparentes; l'action moléculaire qui se manifeste dans cette circonstance est analogue à celle qui transforme l'acide arsénieux vitreux en acide arsénieux opaque. A la température de la fusion, le sucre est devenu visqueux; or on sait que les matières amenées à cet état ne cristallisent pas par le refroidissement, mais une fois refroidies, les molécules tendent à se disposer dans l'ordre de cristallisation, en perdant de la chaleur latente. Le sucre devient phosphorescent lorsqu'on le brise.

Vers 210 à 220 degrés, le sucre abandonne de l'eau de constitution et brunit; il se transforme en caramel. A une température plus élevée, la décomposition est complète. Il se dégage des gaz

carburés, de l'eau, de l'acide acétique, des matières goudronneuses, et l'on obtient un résidu charbonneux, brillant et caverneux.

Une dissolution de sucre maintenue pendant plusieurs heures à la température de l'ébullition, se convertit en glucose et en sucre incristallisable.

Les acides non oxygénants transforment le sucre de canne, avec le concours de l'eau et de la chaleur, en sucre de raisin.

L'acide azotique du commerce le transforme d'abord en acide *saccharique*, puis en acide *oxalique*.

Remplace-t-on l'acide azotique ordinaire par de l'acide fumant, ou mieux par un mélange de cette substance et d'acide sulfurique concentré, et opère-t-on à froid, il ne se dégage aucun gaz, et le sucre se transforme en un produit insoluble dans l'eau, doué de propriétés explosives et possédant une composition analogue à celle du pyroxyle.

COMBINAISONS DU SUCRE AVEC LES BASES.

§ 992. La chaux, insoluble dans l'eau pure, se dissout facilement dans l'eau sucrée. Il en est de même de la baryte, de la strontiane, de l'oxyde de plomb. Il se forme ici de véritables combinaisons du sucre avec les bases, auxquelles on a donné le nom de *sucrates*.

Ces différentes combinaisons sont représentées par les formules suivantes :

$$C^{12}H^{11}O^{11},\ CaO,$$
$$C^{12}H^{11}O^{11},\ BaO,$$
$$C^{12}H^{10}O^{10},\ 2PbO.$$

Or ces composés, convenablement chauffés, perdent tous 1 équivalent d'eau; les nouveaux produits peuvent être représentés de la manière suivante :

$$C^{12}H^{9}O^{9},\ (CaO,\ HO),$$
$$C^{12}H^{9}O^{9},\ (BaO,\ HO),$$
$$C^{12}H^{9}O^{9},\ 2PbO,$$

ce qui ferait du sucre un acide bibasique. Dans les sucrates de chaux et de baryte, 1 seul équivalent d'eau serait remplacé par 1 équivalent de base minérale, tandis que, dans le sucrate de

plomb, les 2 équivalents d'oxyde métallique remplacent les 2 équivalents d'eau.

Le sucre ne forme pas de combinaison avec la potasse ou la soude, il est décomposé par ces bases. Il se forme une matière noire qu'on appelle *acide kalisaccharique*.

Le sucre de canne se combine avec le sel marin, et forme une combinaison cristallisée représentée par

$$2\,C^{12}H^{9}O^{9},\ NaCl + 3\,HO.$$

Si l'on convenait de représenter la molécule du sucre par

$$C^{24}H^{18}O^{18} + 4\,HO,$$

les combinaisons précédentes devraient être formulées ainsi :

$$C^{24}H^{18}O^{18},\ (2\,CaO,\ 2\,HO),\ldots,\quad C^{24}H^{18}O^{18},\ 4\,PbO.$$

Le sucre deviendrait alors un acide quadribasique, et le chlorure de sodium se substituerait à 1 équivalent de base.

Le sucre forme avec les chlorures de potassium et d'ammonium des composés qui correspondent au précédent. Ces produits sont très-solubles, cristallisent difficilement, et restent dans les eaux mères ou mélasses obtenues dans la fabrication du sucre. On peut s'expliquer ainsi les pertes considérables qu'on obtient lorsqu'on traite des betteraves qui ont végété dans un terrain riche en chlorure de sodium, comme cela arrive dans le voisinage de la mer.

Lorsque le sucre existe dans une liqueur avec des oxydes métalliques tels que ceux de fer ou de cuivre, il empêche ces derniers d'être précipités par la potasse ou la soude, ce qui tient à la propriété dont jouit le sucre de former, avec la potasse et les oxydes, des sels doubles solubles que les alcalis ne décomposent pas.

A la température de l'ébullition, le sucre réduit plusieurs oxydes métalliques ou les ramène à un moindre degré d'oxydation.

§ 993. Le sucre s'extrait de la canne et de la betterave par des procédés très-longs que nous ne ferons qu'esquisser ici, les détails techniques de ces procédés appartenant tout naturellement au Cours de chimie appliquée.

Supposons qu'il s'agisse de l'extraire de la canne, sorte de roseau connu sous le nom d'*Arundo saccharifera*, qui, d'après les analyses de M. Peligot, renfermerait en moyenne 18 pour 100 de sucre cristallisable. On commence par écraser ces cannes entre

des cylindres de pierre ou de fonte, on extrait de la sorte en maximum 65 à 66 pour 100 de jus, et l'on obtient un résidu, la *bagasse*, qui retient encore une proportion notable de sucre. Comme on ne saurait extraire ce sucre d'une manière économique, on emploie cette bagasse comme combustible, de sorte qu'on peut dire qu'on emploie une certaine quantité du sucre de la canne pour en extraire une autre portion. Il y aurait peut-être de l'intérêt à remplacer la bagasse par tout autre combustible et à transformer en alcool le sucre qui y est contenu; c'est à l'expérience à nous éclairer à cet égard.

Le jus ainsi recueilli, qu'on nomme *vesou*, renfermant des matières albumineuses qui feraient promptement fermenter le sucre, il est nécessaire de le traiter le plus rapidement possible; à cet effet on le fait passer successivement dans plusieurs chaudières, dont l'ensemble porte le nom d'*équipage*.

La première et la plus éloignée du fourneau, qu'on appelle *la grande*, sert à la défécation, opération dont le but est de saturer les acides que peut contenir le jus et de s'unir aux matières albuminoïdes. On emploie à cet effet une quantité de chaux qui s'élève à 2 ou 3 millièmes du poids du jus à traiter; on chauffe jusqu'à l'ébullition et l'on enlève rapidement les écumes. De cette première chaudière le jus déféqué passe dans une seconde appelée *la propre* où commence l'évaporation. Il se forme incessamment de nouvelles écumes que l'on enlève et qu'on ramène dans la chaudière à déféquer. Dans la troisième et la quatrième chaudière de plus petite dimension, auxquelles on donne les noms de *flambeau* et de *sirop*, le jus est concentré jusqu'à ce qu'il marque 30 degrés à l'aréomètre de Baumé. Amené à ce terme, le sirop est introduit dans la dernière chaudière placée directement au-dessus du foyer qu'on appelle *batterie*, en raison du bruit continuel que fait le sirop par son ébullition.

Dans les équipages les mieux établis, les chaudières sont disposées en gradins et à bascule afin que le transvasement puisse s'opérer le plus facilement possible. Le sirop convenablement cuit est versé dans de grands cristallisoirs où on l'abandonne pendant vingt-quatre heures; au bout de ce temps on le place dans des formes où la cristallisation s'achève : on procède ensuite à l'égouttage, afin de faire écouler les mélasses.

Toutes choses égales d'ailleurs, la proportion de mélasse varie selon le climat sous lequel la canne a végété. Dans les régions très-chaudes, où la canne peut atteindre une maturité complète, elle donne moins de mélasse; dans les pays moins favorables à sa culture, elle en donne une plus forte proportion : cette proportion éprouve du reste encore des variations notables avec l'humidité du sol, sa nature, ainsi que les engrais qu'on y a déposés.

Une partie du sucre qui vient des colonies est consommée à l'état brut; l'autre est soumise à l'opération du raffinage; quant au sucre extrait de la betterave, il est toujours soumis à cette opération.

§ 994. S'agit-il d'extraire le sucre de la betterave, on commence par la nettoyer à l'aide d'un appareil de débourbage, puis on la réduit au moyen de la râpe à l'état de pulpe aussi fine que possible, qu'on soumet à l'action de presses très-puissantes. On se procure de la sorte une quantité considérable de jus, qu'on défèque comme précédemment au moyen de la chaux, en employant cette matière en plus grande quantité que dans le traitement du vesou. Immédiatement après cette opération, le jus est filtré sur du noir animal en grains, après quoi l'on procède à une première évaporation, dont le but, tout en concentrant le sirop, est de précipiter des sels qui avaient échappé à la première filtration, et de les préparer à se déposer sur un nouveau filtre de charbon. Les chaudières d'évaporation peuvent être chauffées soit à feu nu, soit à la vapeur; c'est à ce dernier système qu'on a donné la préférence. Lorsque le sirop est amené à 33 degrés de l'aéromètre Baumé, on le vide dans un réservoir destiné à le distribuer sur des filtres de charbon.

Cette seconde filtration a pour but de retenir les substances étrangères qui avaient échappé à la première, de séparer la chaux ainsi que plusieurs substances salines, enfin de décolorer le sirop. On procède alors à la cuite, dont l'objet est d'amener le sirop au degré convenable à sa cristallisation.

Cette cuite s'opérait autrefois à feu nu, soit dans des chaudières fixes, soit dans des chaudières à bascule; mais ce mode d'opération présentait de graves inconvénients, en ce qu'une portion notable du sucre se convertissait en mélasse. Aujourd'hui cette cuite s'opère soit à air libre et à vapeur forcée, soit dans le vide.

On réduit ainsi considérablement la perte du sucre et l'on obtient de plus beaux produits.

Dès que le terme de la cuite est atteint, on amène le sirop dans un rafraîchissoir où la cristallisation commence. Au bout de vingt-quatre heures, le sirop est distribué dans des formes, sortes de cônes en terre cuite, dont la pointe est tournée vers le sol et maintenue bouchée à l'aide d'une cheville de bois. On agite de temps en temps la masse afin de troubler la cristallisation et d'éviter la formation de gros cristaux qui détruiraient nécessairement sa cohésion. Lorsque cette cristallisation est complète, on enlève les chevilles afin de faire écouler la majeure partie de la mélasse, qu'on recueille dans des pots disposés au-dessous des formes.

Le sucre ainsi préparé présente toujours une couleur roussâtre; on le désigne sous le nom de *sucre brut;* on peut le blanchir au moyen d'une opération fort simple désignée sous le nom de *clairçage,* qui consiste à enlever une certaine épaisseur de sucre à la base du pain et à le remplacer par une couche d'argile humectée, sur laquelle on verse un sirop saturé de sucre. Celui-ci, ne pouvant plus dissoudre de sucre cristallisable, chasse, en le déplaçant, le sirop plus coloré qui salit les cristaux à leur surface, se substitue à celui-ci dans les interstices, s'égoutte à son tour et laisse, sinon du sucre entièrement dépourvu de couleur, du moins du sucre beaucoup moins coloré.

§ 995. Quoi qu'il en soit, lorsqu'on veut obtenir du sucre parfaitement blanc, il faut procéder à l'opération du raffinage. A cet effet, on mélange des sucres bruts de canne et de betterave auxquels on ajoute au plus 30 pour 100 de leur poids d'eau. Cette dissolution s'effectue dans des chaudières chauffées à la vapeur; quand elle est complète, on procède à la clarification, opération qui consiste à ajouter au sirop environ 5 pour 100 de noir animal en poudre fine et 2 pour 100 d'une matière albumineuse, coagulable par la chaleur, telle que du sang de bœuf débarrassé de sa fibrine. Après cette clarification, le sirop est filtré sur du noir animal en grains, dans des appareils semblables à ceux qu'on emploie pour la décoloration des jus de betterave déféqués, après quoi l'on procède à la cuite. Une fois cette opération achevée, on distribue le sirop dans les formes que l'on a soin de mouvoir dès qu'une mince pellicule vient se former à la surface du sirop, afin de bien répartir tous les

cristaux dans la masse. Quand la cristallisation est arrivée au point convenable, on soumet les pains à deux terrages successifs, afin d'entraîner les mélasses en les lavant avec une dissolution saturée de sucre pur, après quoi l'on procède à l'étuvage, c'est-à-dire au séchage à l'étuve, puis à l'enveloppage; ils sont prêts alors à être livrés au commerce.

GLUCOSE.

§ 996. On donne le nom de *glucose* à tous les sucres d'origine variée qu'on retire des fruits acides et qui présentent des réactions identiques sous le point de vue chimique. Cependant il y a une distinction à faire entre ces sucres, car ils n'ont pas la même action rotatoire sur la lumière polarisée. Leur composition chimique est la même, mais non la disposition des molécules. On conçoit, en effet, que des substances très-différentes quant aux propriétés physiques se comportent sous l'influence des réactifs comme un même corps en passant par un état, le même pour tous, qui les rend par la suite aptes à produire des composés identiques.

On observe à la surface des raisins secs une matière sucrée pulvérulente qu'on rencontre dans beaucoup d'autres fruits. La matière pulvérulente blanche qu'on trouve sur les pruneaux, sur les figues, et en général sur les fruits secs, est également du sucre de raisin. Pour retirer le sucre contenu dans les raisins, on extrait le suc du fruit et on y jette de la craie réduite en poudre pour enlever les matières étrangères; on ajoute à la liqueur de l'albumine ou blanc d'œuf, qui par sa coagulation entraîne à la manière d'un filet les ferments et permet de les écumer à la surface. L'albumine, soluble en effet dans l'eau froide, se coagule par la chaleur, ce qui explique suffisamment son rôle.

On peut remplacer le blanc d'œuf par du sang de bœuf, qui contient également de l'albumine, et par suite agit exactement de la même façon.

On purifie le sucre de raisin par l'alcool, dans lequel il est notablement soluble à chaud. Par des cristallisations successives, on l'obtient à l'état de pureté.

Le sucre de raisin est moins soluble à froid que le sucre de canne. Il faut 1 $\frac{1}{2}$ partie d'eau pour en dissoudre 1 de sucre; à chaud, la solubilité est presque indéfinie.

A froid, 20 parties d'alcool en dissolvent 1 de sucre.

Cette matière fond à 100 degrés; à une température plus élevée, elle perd une partie de son eau. En la chauffant davantage, on lui fait éprouver une décomposition complète.

Le sucre de raisin est représenté par la formule

$$C^{12}H^{14}O^{14}.$$

Ce sucre ne diffère, comme on voit, du sucre de canne, que par 3 équivalents d'eau de plus que ce dernier, fixés sous l'influence des acides étendus.

Les combinaisons du sucre de raisin avec les bases sont mal définies. En versant de la chaux ou de la baryte dans de l'eau contenant du sucre de raisin, on obtient des produits solubles, qui, par l'évaporation, prennent une consistance gommeuse. Si l'on ajoute à une dissolution de sucre de raisin une dissolution d'acétate de plomb ammoniacal, on obtient une combinaison de sucre et d'oxyde de plomb. La potasse et la soude l'altèrent profondément, surtout à l'aide de la chaleur, et le transforment en une matière noire analogue au terreau.

Le chlorure de sodium forme avec le sucre de raisin une combinaison qui se présente sous la forme de cristaux volumineux, dont la composition est représentée par la formule

$$2C^{12}H^{12}O^{12}, NaCl, 2HO.$$

La formule du sucre de raisin doit donc s'écrire ainsi:

$$C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO.$$

L'acide sulfurique concentré et froid, mis en présence du sucre de raisin, peut s'y unir et former un acide copulé qu'on désigne sous le nom d'*acide sulfosaccharique*. L'acide azotique le transforme d'abord en acide saccharique, puis en acide oxalique.

§ 997. La glucose peut s'extraire avec la plus grande facilité des différents fruits qui la contiennent. On peut l'obtenir artificiellement par l'action des acides étendus et notamment de l'acide sulfurique sur l'amidon. A cet effet on introduit dans un cylindre de verre ou dans un cuvier, suivant qu'on opère dans les laboratoires ou dans les arts, de l'amidon, de l'eau et de l'acide sulfurique, puis on dirige au milieu de ce mélange un courant de va-

peur aqueuse. Celle-ci se liquéfie en abandonnant sa chaleur latente, et bientot amène la température à 100 degrés. L'amidon ne tarde pas alors à disparaître, se transformant d'abord en dextrine et finalement en glucose. Dès que ce terme est atteint, on sature la liqueur par de la craie, on filtre, puis on soumet le liquide clair à l'évaporation jusqu'à consistance de sirop.

L'amidon se transforme encore en glucose sous une influence bien remarquable, je veux parler de l'action de la *diastase,* ferment particulier qui se développe près des pousses et des racines pendant la germination des diverses céréales et notamment de l'orge. Cette matière, aux doses les plus faibles, peut transformer de grandes quantités d'amidon en sucre à l'aide d'une température de 60 à 75 degrés. A cet effet, on délaye dans 400 à 500 parties d'eau 5 parties de *malt ;* on élève la température jusqu'à 60 degrés et l'on ajoute 100 parties de fécule en agitant vivement la masse afin d'en mêler exactement toutes les parties. On porte alors la température jusqu'à 75 degrés, puis on la maintient à ce terme pendant environ une heure. Au bout de ce terme, le mélange s'est transformé complétement en un liquide visqueux; il faut essayer de temps en temps la liqueur, afin de s'assurer que la dextrine formée primitivement s'est transformée en glucose. On filtre alors et l'on évapore comme précédemment. On prépare ainsi des produits connus dans les arts sous le nom de *sirop de dextrine* qu'on emploie pour sucrer les vins.

On peut également la préparer en faisant réagir l'acide sulfurique sur le ligneux.

L'urine des diabétiques peut encore fournir une matière identique au sucre de raisin.

LACTOSE, OU SUCRE DE LAIT.

§ 998. Cette substance se rencontre à l'état de dissolution dans le lait de tous les mammifères; on l'en extrait en versant dans du lait bouillant quelques gouttes de vinaigre ou d'acide sulfurique affaibli; la caséine et le beurre se séparent immédiatement sous la forme de gros flocons, et l'on obtient un liquide clair désigné sous le nom de *petit-lait,* qui, par l'évaporation, fournit une matière blanche, translucide, croquant sous la dent, qui constitue le lactose brut. En traitant ce produit par du charbon animal et lui faisant subir

une ou deux cristallisations, on l'obtient dans un état de pureté parfaite. Cette matière se prépare sur une très-grande échelle en Suisse, où l'on met à profit les liqueurs qui restent après la séparation du beurre et de la caséine dans la préparation du fromage de Gruyère. Le lactose cristallise de ses dissolutions aqueuses sous la forme de prismes à quatre pans terminés par des pyramides quadrangulaires. Sa saveur est douce; c'est à sa présence dans le lait que ce liquide doit son goût sucré.

Le lactose possède la composition suivante :

Carbone	40,40
Hydrogène	6,60
Oxygène....................	53,00
	100,00

ce qui conduit à la formule

$$C^{24}H^{24}O^{24} = C^{24}H^{19}O^{19}, 5HO.$$

Tels sont les résultats auxquels conduit l'analyse de la combinaison que forme ce produit avec l'oxyde de plomb.

Le lactose est inaltérable à l'air; il se dissout dans 6 parties d'eau froide et dans 2 parties d'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool et l'éther. Les acides minéraux étendus, et notamment l'acide sulfurique, le convertissent en glucose à l'aide de l'ébullition.

L'acide azotique le transforme à chaud en un mélange d'acides oxalique et mucique.

Les oxydes métalliques facilement réductibles le convertissent en acide formique; il en est de même d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse.

Sa présence dans les dissolutions métalliques empêche, de même que le sucre de canne, la précipitation de plusieurs oxydes métalliques par les alcalis.

Sous l'influence de la levûre de bière, le lactose se tranforme en alcool et en acide carbonique. La caséine pure le change en acide lactique par un simple jeu d'isomérie. Enfin, cette même caséine, dans un certain état de décomposition, peut lui faire éprouver la fermentation butyrique.

MANNITE.

§ 999. Ce principe se rencontre dans plusieurs plantes; elle existe en quantité considérable dans la manne, et c'est à sa présence que ce produit doit sa saveur sucrée.

On la retire facilement de la manne en traitant cette dernière par l'alcool bouillant et filtrant la liqueur. La mannite se sépare par le refroidissement sous la forme d'aiguilles quadrilatères d'une blancheur éclatante.

On peut encore la retirer du suc de betteraves fermenté. A cet effet on évapore ce dernier jusqu'à circonstance sirupeuse, et on le mêle avec un égal volume d'alcool bouillant. Il se sépare alors un mucilage épais, et l'alcool abandonne par l'évaporation la mannite en cristaux fortement colorés.

Elle se forme toutes les fois que le sucre éprouve l'espèce de fermentation connue sous le nom de *fermentation visqueuse.*

Pure et cristallisée dans l'alcool, la mannite se présente sous la forme de prismes quadrangulaires incolores, transparents, possédant un éclat soyeux. Elle fond par la chaleur sans perdre de son poids et se réduit en un liquide incolore, qui, par le refroidissement, se prend en une masse incolore.

L'eau la dissout en forte proportion. Peu soluble à froid dans l'alcool, elle se dissout en abondance dans ce liquide bouillant.

L'acide azotique la convertit en acides saccharique et oxalique.

Lorsqu'on délaye une partie de mannite réduite en poudre fine dans $4\frac{1}{2}$ parties d'acide nitrique fumant et $10\frac{1}{2}$ parties d'acide sulfurique concentré, on obtient une bouillie, qui, égouttée sur un corps poreux, se dissout aisément dans l'alcool bouillant et s'en sépare par le refroidissement.

La substance qui se forme dans cette circonstance, à laquelle nous donnerons le nom de *nitromannite*, se présente sous la forme de fines aiguilles blanches qui sont comme feutrées et présentent un éclat soyeux. Une dissolution étendue de potasse n'agit pas sur la nitromannite; une dissolution concentrée la dissout à la température de l'ébullition en se colorant en brun foncé.

Lorsqu'on la chauffe avec précaution dans un petit tube, elle fond en dégageant des traces de vapeurs rouges et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Si l'on chauffe plus fort,

la matière détone, mais l'explosion n'est pas assez forte pour briser le tube.

La nitromannite détone avec violence lorsqu'on la frappe sur une enclume avec un marteau. Lorsqu'on traite la nitromannite par le sulfhydrate d'ammoniaque très-concentré, il se dégage de l'ammoniaque en même temps que du soufre se dépose et qu'il se régénère de la mannite.

La composition de la mannite normale est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{14}O^{12},$$

celle de la nitromannite l'est par la formule

$$C^{12}H^{8}(AzO^{4})^{6}O^{12}.$$

SORBINE.

§ 1000. Le suc des baies du sorbier étant abandonné à lui-même pendant plusieurs mois, se trouble graduellement et laisse déposer différentes substances, tandis qu'il se forme à sa surface ces végétations qu'on observe constamment dans la décomposition spontanée des liquides de nature organique. Si l'on évapore jusqu'à consistance de sirop la liqueur qui s'est éclaircie d'elle-même, on voit s'y former des cristaux brunâtres, que des traitements par le noir animal décolorent complétement. Ces cristaux, qui possèdent une saveur douce et sucrée, constituent un principe immédiat particulier auquel M. Pelouze, à qui l'on en doit la découverte, a donné le nom de *sorbine*.

A l'état de pureté, la sorbine est une substance incolore douée d'une saveur franchement sucrée. Ses cristaux, d'une transparence parfaite, durs, et croquant sous la dent, sont des octaèdres rectangulaires appartenant au système du prisme rectangulaire droit. L'eau en dissout à peu près le double de son poids. L'alcool, même bouillant, n'en dissout qu'une très-petite quantité, qu'il abandonne complétement sous forme de cristaux par le refroidissement.

La dissolution de sorbine ne fermente pas par un contact de plusieurs mois avec la levûre de bière à une température de 20 à 30 degrés. L'acide sulfurique dilué ne la convertit pas en glucose par une ébullition de plusieurs heures ; du moins, le liquide saturé par la craie ne fermente pas en présence de la levûre, et l'éva-

poration de la liqueur permet d'en retirer la sorbine parfaitement intacte.

L'acide azotique de concentration moyenne l'attaque énergiquement, dégage d'abondantes vapeurs rutilantes et la transforme en acide oxalique.

Les dissolutions alcalines, même étendues, colorent fortement la sorbine en jaune en exhalant une odeur de caramel.

La dissolution de sorbine dans l'eau pure n'est pas précipitée par le sous-acétate de plomb; l'addition de quelques gouttes d'ammoniaque détermine dans le mélange la formation d'un précipité blanc.

La sorbine dissout l'hydrate de protoxyde de cuivre. La dissolution, d'un bleu très-riche et très-foncé, laisse déposer graduellement de l'oxydule de cuivre en cristaux rouges. Le tartrate de cuivre et de potasse est également réduit par la sorbine, soit à froid, soit à chaud, à la manière de la glucose.

Maintenue pendant quelque temps entre 150 et 180 degrés, la sorbine laisse dégager des vapeurs d'eau faiblement acides donnant un résidu volumineux d'un rouge foncé, ne présentant aucun indice de cristallisation, jouant le rôle d'un acide faible auquel M. Pelouze a donné le nom d'*acide sorbinique*.

L'analyse de la sorbine conduit à la composition centésimale suivante :

Carbone	40,00
Hydrogène	6,66
Oxygène	53,34
	100,00

L'analyse de la combinaison de cette matière avec l'oxyde de plomb conduit à représenter l'équivalent de la sorbine par la formule

$$C^{12}H^{9}O^{9},\ 3HO = C^{12}H^{12}O^{12},$$

ce qui en ferait un isomère de la glucose anhydre. Ce produit, bien que partageant plusieurs propriétés du sucre, en diffère de la manière la plus tranchée par sa manière d'être avec le ferment.

DULCOSE.

§ 1001. Ce produit, importé de Madagascar, se présente sous la forme de rognons plus ou moins arrondis, cristallisés dans toute leur masse et recouverts extérieurement de particules terreuses. On purifie facilement cette substance en la dissolvant dans l'eau et l'abandonnant à l'évaporation. On obtient ainsi des cristaux prismatiques qui croquent sous la dent et présentent une saveur sucrée semblable à celle de la mannite. Ce produit fond à 180 degrés et cristallise par le refroidissement. Chauffé au-dessus de 275 degrés, il se décompose en donnant de l'oxyde de carbone, de l'acétone, de l'acide acétique et d'autres produits qui n'ont pas été suffisamment examinés. Il est peu soluble dans l'alcool bouillant. Sa solution aqueuse ne fermente pas au contact de la levûre de bière.

La potasse en dissolution étendue et bouillante n'altère pas la dulcose. Une dissolution concentrée paraît l'altérer au contraire.

L'acide sulfurique concentré dissout lentement la dulcose et donne un acide particulier formant avec la baryte un sel soluble qui se sépare par l'évaporation sous la forme d'une matière gommeuse. L'acide azotique convertit la dulcose en acide mucique.

La composition de la dulcose est représentée par la formule

$$C^{12}H^{14}O^{12}.$$

PHYCITE.

§ 1002. Cette substance se rencontre dans une espèce d'algue désignée sous le nom de *Protococcus vulgaris*.

Lorsqu'on épuise la plante par l'alcool rectifié, on obtient une liqueur d'un vert foncé très-riche dont la couleur s'exalte par l'exposition à l'air.

Cette liqueur, concentrée au bain-marie, laisse déposer des cristaux grenus, empâtés dans une masse gélatineuse colorée. En filtrant cette masse, on obtient une substance cristallisée douée de propriétés acides, et un liquide qui se sépare sous l'influence de la chaleur en deux parties égales : l'une surnageante, qui est la matière colorante impure; l'autre assez peu colorée et qui présente une saveur douce peu prononcée. Cette dernière, abandonnée à une évaporation lente, donne naissance à des cristaux prismatiques empâtés dans une sorte de mélasse d'un vert noirâtre.

Par la compression entre des doubles de toile ou de papier absorbant, on débarrasse les cristaux du sirop qui les baigne. Enfin quelques lavages avec une petite quantité d'eau froide, puis deux ou trois cristallisations dans ce liquide, donnent des cristaux parfaitement incolores et transparents d'une matière sucrée qu'on désigne sous le nom de *phycite,* qui par sa composition et la plupart de ses propriétés se rapproche de la mannite.

La phycite cristallise avec la plus grande facilité en prismes très-volumineux à base rectangle, tronqués sur les angles des sommets, de telle sorte que souvent l'extension des facettes modifiée donne lieu à de véritables octaèdres.

Elle est très-soluble dans l'eau, même à froid, très-peu soluble au contraire dans l'alcool absolu. Ce liquide l'abandonne par l'évaporation en petits octaèdres rhomboïdaux. Sa saveur est sucrée, très-franche et très-fraîche.

Elle fond vers 112 degrés en un liquide incolore et sans abandonner d'eau. Vers 160 degrés elle entre en ébullition sans éprouver d'altération bien sensible; il se manifeste alors une odeur caractéristique que ne répandent ni la mannite ni les autres matières sucrées. Si l'on élève davantage la température, la substance finit par se décomposer graduellement, mais sans boursouflement.

La phycite est sans action sur la lumière polarisée; elle ne fermente pas. Elle est sans action sur les couleurs végétales; elle ne précipite pas par le sous-acétate de plomb, mais précipite par le sous-acétate ammoniacal.

Les bases ne l'altèrent que très-difficilement, même à la température de l'ébullition.

L'acide sulfurique concentré la dissout et paraît produire un acide copulé. L'acide azotique l'altère rapidement sous l'influence de la chaleur et la convertit en acide oxalique.

La phycite est isomère avec la dulcose et la mannite; sa composition est représentée par la formule

$$C^{12}H^{14}O^{12}.$$

QUERCITE.

§ 1003. Ce composé, qu'on retire des glands du chêne, possède les propriétés suivantes: C'est une substance solide, cristallisable

en petits prismes, inaltérable à l'air, dûre, croquant sous la dent, d'une saveur sucrée et terreuse; les cristaux se dissolvent dans l'eau et l'alcool : il se sépare de ce dernier dissolvant sous la forme de prismes parfaitement transparents.

Chauffée à 210 degrés, la quercite ne perd rien de son poids; à 235 degrés elle fond et émet une vapeur qui se condense sur les parois froides du vase en un léger sublimé cristallin.

Mêlée à la levûre de bière, la quercite n'éprouve pas de fermentation alcoolique. Sa dissolution ne s'altère pas non plus lorsqu'aux températures de l'été on la mélange avec du fromage pourri.

L'acide sulfurique concentré la dissout à froid sans se colorer et forme un acide copulé. L'acide nitrique ordinaire l'attaque à l'aide de la chaleur et donne de l'acide oxalique sans mélange d'acide mucique.

Un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant transforme la quercite en une matière insoluble dans l'eau, d'aspect résineux, incristallisable, soluble dans l'alcool et détonant violemment par une élévation convenable de température.

Une dissolution aqueuse de quercite ne s'altère pas, alors même qu'on la fait bouillir quelque temps avec de la potasse caustique; elle ne se colore pas et ne dégage aucune odeur de caramel. Une dissolution aqueuse de quercite dissout très-bien la baryte, avec laquelle elle forme une combinaison incristallisable d'apparence gommeuse.

Cette substance ne réduit ni l'acétate de cuivre ni le mélange de sulfate de cuivre et de potasse. La composition de la quercite est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{12}O^{10}.$$

GLUCOSIDES.

§ 1004. Nous désignerons sous le nom de *glucosides* des produits naturels susceptibles de se dédoubler sous l'influence des acides étendus en glucose et en de nouveaux principes de composition plus simple, en fixant les éléments de l'eau. Ces substances se rapprochent ainsi des éthers composés et des corps gras neutres qui, sous des influences analogues et de même par la fixation des

éléments de l'eau, se transforment, les premiers en acides et alcool, les seconds en acides et glycérine. Ces corps, dont l'étude offre un très-grand intérêt, ne seront examinés dans ce Cours que d'une manière très-sommaire, en raison du peu de temps que nous avons à consacrer à l'étude des matières organiques. Le plus important de ces composés, celui qui, pour ainsi dire, peut leur servir de type, en raison des nombreux dérivés qu'il est susceptible de fournir, est la salicine, principe cristallisable existant dans l'écorce de certaines variétés de saules.

SALICINE.

§ 1005. Découverte par M. Leroux, pharmacien à Vitry-le-Français, cette substance se rencontre principalement dans l'écorce du *Salix helix*, du *Salix amygdalina*, du *Populus tremula*, etc.; on l'en extrait par des procédés fort simples, qui consistent à concasser l'écorce, à l'épuiser par l'eau bouillante et à évaporer la dissolution jusqu'à consistance de sirop. Abandonnée à elle-même, la salicine cristallise au bout de quelques jours; on la soumet à la compression, puis à de nouvelles cristallisations, ce qui fournit un produit parfaitement pur.

Ainsi préparée, la salicine est blanche, cristallisée en paillettes; soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther. Elle fond à 120 degrés, ne perd rien de son poids jusqu'à 200 et se décompose à une température plus élevée.

Elle n'est précipitée ni par l'acétate de plomb neutre ou basique, ni par la gélatine, ni par l'infusion de noix de galle.

L'acide sulfurique concentré colore la salicine en rouge intense et donne des produits variables avec la température. Chauffé faiblement avec de l'acide sulfurique ou chlorhydrique très-étendu, la salicine se dédouble, en fixant 2 équivalents d'eau, en glucose et en saligénine. Si l'on porte la liqueur à l'ébullition, la saligénine perd de l'eau et se transforme en une matière résinoïde, à laquelle on donne le nom de *salirétine*.

Ces réactions peuvent s'exprimer au moyen des équations

$$\underbrace{C^{26}H^{18}O^{14}}_{\text{Salicine.}} + 2HO = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Saligénine.}},$$

$$\underbrace{2(C^{14}H^{8}O^{4})}_{\text{Saligénine.}} = \underbrace{C^{28}H^{12}O^{4}}_{\text{Salirétine.}} + 4\,HO.$$

L'acide azotique très-dilué la transforme à froid, sans dégagement de gaz, en eau et hélicine, ainsi que l'exprime l'équation

$$\underbrace{C^{26}H^{18}O^{14}}_{\text{Salicine.}} + 2\,O = 2\,HO + \underbrace{C^{26}H^{16}O^{14}}_{\text{Hélicine.}}.$$

L'acide azotique concentré l'attaque avec une grande énergie; des vapeurs rutilantes se dégagent en grande abondance, et l'on obtient pour résidu de l'acide picrique mélangé d'acide oxalique.

Bouillie avec de l'oxyde puce de plomb ou bien avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, la salicine donne beaucoup d'acide formique; il se produit en même temps de l'acide carbonique.

Un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse la convertit en acides carbonique et formique et en hydrure de salicyle, composé fort remarquable dont nous décrirons les propriétés dans une leçon prochaine et qu'on obtient en distillant avec de l'eau les fleurs de la reine de prés (*Spiræa ulmaria*).

La synaptase dédouble la salicine en glucose et en saligénine à la manière de l'acide sulfurique étendu.

Le chlore et le brome réagissent vivement sur la salicine et la transforment en divers produits dérivés par substitution.

La composition de la salicine est exprimée par la formule

$$C^{26}H^{18}O^{14}.$$

POPULINE.

§ 1006. On rencontre dans l'écorce, et surtout dans les feuilles du tremble, un principe qui ne diffère de la salicine qu'en ce que 1 équivalent d'hydrogène s'y trouve remplacé par 1 équivalent de benzoïle; on l'en extrait en faisant une décoction dans laquelle on verse du sous-acétate de plomb, qui détermine la formation d'un dépôt jaune; on filtre la liqueur, puis on la fait évaporer jusqu'à consistance de sirop. Par le refroidissement, la populine se sépare sous la forme d'un volumineux précipité cristallin. On la purifie en la faisant bouillir avec de l'eau et du noir animal; la liqueur laisse

déposer, par le refroidissement, de la populine parfaitement incolore.

A l'état de pureté, la populine cristallise en aiguilles très-fines, d'apparence soyeuse. Sa saveur sucrée rappelle celle de la réglisse. A peine soluble dans l'eau froide, elle se dissout en quantité notable dans l'eau bouillante. L'alcool bouillant la dissout en plus forte proportion que l'eau.

Sous l'influence des acides étendus et bouillants, la populine se dédouble en acide benzoïque, glucose et salirétine.

Cette réaction s'exprime au moyen de l'équation

$$C^{40}H^{22}O^{16} + 4\,HO = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{14}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Bouillie avec de l'eau de baryte, la populine se transforme en un mélange de salicine et d'acide benzoïque, ainsi que l'exprime l'équation

$$C^{40}H^{22}O^{16} + 2\,HO = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{26}H^{18}O^{14}.$$

La composition de la populine est exprimée par la formule

$$C^{40}H^{22}O^{16}.$$

PHLORIZINE.

§ 1007. Cette substance se rencontre dans l'écorce du pommier, du poirier, du cerisier. On l'en extrait par un procédé semblable à celui qui sert à l'extraction de la salicine.

C'est une matière cristallisable qui se présente tantôt en houppes soyeuses, tantôt en aiguilles plates et brillantes, suivant qu'elle se dépose d'une dissolution concentrée ou étendue. Sa saveur, légèrement amère, est suivie d'un arrière-goût douceâtre. A peine soluble dans l'eau froide, elle se dissout en toutes proportions dans l'eau bouillante. L'alcool et l'esprit-de-bois la dissolvent très-bien; l'éther n'en prend que des traces. Chauffée à 100 degrés, la phlorizine dégage 4 équivalents d'eau. Elle fond entre 106 et 110 degrés; maintenue quelque temps à 130 degrés, elle se fige en une masse très-dure; vers 160 degrés, elle fond de nouveau et laisse dégager de l'eau en se colorant en rouge.

A froid, les acides sulfurique et chlorhydrique ne l'attaquent pas, mais, par un contact prolongé, ils la dédoublent en glucose et phlorétine, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$C^{42}H^{24}O^{20} + 2\,HO = C^{12}H^{12}O^{12} + C^{30}H^{14}O^{10}.$$

La phlorizine absorbe environ 12 pour 100 de gaz ammoniac sec; la substance, abandonnée au contact de l'air et de l'humidité, se colore graduellement en orangé, puis en rouge, et donne finalement une matière d'un bleu magnifique; il se produit dans cette circonstance un sel ammoniacal, auquel on donne le nom de *phlorizéate d'ammoniaque*.

La formation de ce produit s'exprime au moyen de l'équation

$$C^{42}H^{24}O^{20} + 2AzH^3 + 6O = C^{42}H^{30}Az^2O^{26}.$$

La composition de la phlorizine est exprimée par la formule

$$C^{42}H^{24}O^{20}.$$

§ 1008. On retire de certaines variétés de lichens une substance parfaitement cristallisée qu'on désigne sous le nom d'*orcine* et dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{14}H^6O^4.$$

Celle-ci, sous l'influence simultanée de l'air et de l'ammoniaque, se transforme pareillement en une substance d'un violet très-riche, qui forme la matière colorante de l'orseille, l'*orcéine*, dont la formation s'explique au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Orcine.}} + AzH^3 + 4O = \underbrace{C^{14}H^7AzO^6}_{\text{Orcéine.}} + 2HO.$$

§ 1009. On extrait des feuilles du *Pinus sylvestris* une substance désignée sous le nom de *pinipicrine*, qui se dédouble sous l'influence des acides étendus en glucose et en une huile volatile. On rencontre pareillement dans le *Quercus robur* une substance qu'on désigne sous le nom de *quercitrin*, qui se dédouble, sous l'influence des acides étendus, en glucose et en une matière cristallisée à laquelle on a donné le nom de *quercétine*. Nous pourrions multiplier considérablement ces exemples; on retire, en effet, d'un grand nombre de végétaux des produits analogues aux précédents, susceptibles de se convertir comme eux en glucose, et en de nouveaux produits de composition plus simple.

QUARANTE-NEUVIÈME LEÇON.

FERMENTATION ALCOOLIQUE. — ALCOOL. — ÉTHER.

Ce qu'on entend par fermentation. — Fermentation alcoolique, dédoublement du sucre en alcool et acide carbonique. — Cas où le ferment tout formé est mis en contact avec le sucre. — Cas où le ferment n'existe qu'en germe et se développe sous l'influence de l'air; fermentation du moût de raisin. — Cas de reproduction du ferment; fabrication de la bière. — Hypothèses sur les causes de la fermentation. — Fermentation lactique et butyrique. — Alcool. — Préparation de l'alcool absolu. — Propriétés physiques. — Propriétés chimiques. — Action de l'oxygène, du chlore, du brome, de l'eau, des bases, des acides. — Évaluation de la richesse d'une liqueur alcoolique; alcoomètre centésimal. = Action de l'acide sulfurique sur l'alcool, acide sulfovinique, éther, théorie de l'éthérification.

FERMENTATION ALCOOLIQUE.

§ 1010. On désigne sous le nom de *fermentation* une altération spontanée survenue dans une masse de matière organique par la seule présence d'une substance à laquelle on donne le nom de *ferment*, sans que celle-ci prenne ou cède la moindre chose au corps dont elle opère la décomposition. Le rôle de cet agent mystérieux, analogue à celui que nous a présenté dans quelques cas l'éponge de platine, se borne à dédoubler des molécules complexes pour les réduire en molécules plus simples.

Dans les réactions chimiques ordinaires nous voyons deux corps s'unir en vertu d'une affinité plus ou moins énergique, ou bien encore un corps déplacer d'une de ses combinaisons un autre corps auquel il se substitue en vertu d'une affinité prépondérante. En outre, dans les différents phénomènes qui se sont manifestés à nos yeux, nous avons vu sans cesse intervenir des agents tels que la chaleur, l'électricité, la lumière, dont il nous est impossible de méconnaître les effets, bien que nous en ignorions la nature.

Dans toute fermentation nous ne saurions au contraire appeler à notre aide ni les agents que nous venons de rappeler ni l'intervention de l'affinité.

Pour déterminer la fermentation, il faut seulement réunir certaines circonstances, ce sont :

1° Une température de 20 à 25 degrés ; 2° de l'eau ; 3° le contact de l'air ; 4° une matière organisée azotée : c'est elle qui constitue le ferment ; 5° une autre matière organique qui se décompose.

Dans le cas particulier de la fermentation alcoolique, la seule que nous examinerons ici, les éléments du sucre se dissocient pour donner naissance à deux composés plus simples, l'acide carbonique et l'alcool.

En représentant la formule du sucre de raisin desséché à 130 degrés par

$$C^{12}H^{12}O^{12},$$

on aura

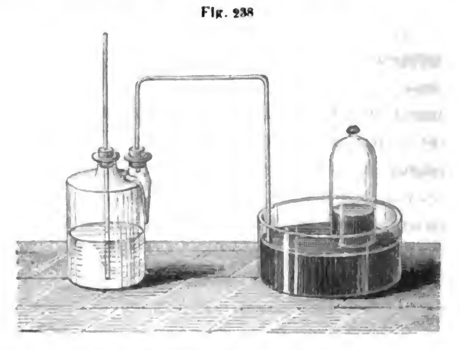
$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} = 4(CO^2) + 2(\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}}).$$

Si l'on opère sur du sucre de raisin cristallisé, 2 molécules d'eau se séparent. Avec cette espèce de sucre, la fermentation marche d'une manière rapide, et, de plus, il faut employer peu de ferment pour opérer ces transformations.

Pour la même quantité de sucre de canne, il faut sept à huit fois plus de ferment. La fermentation est beaucoup plus lente, résultat qu'il vous sera facile de comprendre lorsque je vous dirai que ce sucre passe d'abord à l'état de glucose avant de fermenter. Rien de plus simple que de mettre ce fait en évidence en arrêtant la fermentation par l'addition d'une forte dose d'alcool absolu dès que les premières bulles d'acide carbonique commencent à se dégager. Le poids de l'acide carbonique et de l'alcool produits forme donc une somme supérieure au poids du sucre employé : ce que l'expérience confirme pleinement. Cette expérience s'exécute dans les laboratoires en introduisant les matières dans un flacon à deux tubulures (*fig.* 238) au col duquel on adapte un tube propre à recueillir le gaz qui vient se rendre dans un vase rempli de mercure ou d'eau dans lequel on dispose des éprouvettes remplies de ces liquides. L'examen du gaz dégagé démontre de la manière la plus nette que c'est de l'acide carbonique.

§ 1011. On peut distinguer, à l'égard du ferment dans son con-

Fig. 238



tact avec les matières sucrées, trois conditions bien différentes. Dans la première il n'existe pas encore, mais il tend à se produire avec la plus grande facilité sous l'influence de l'air : tel est le cas des fruits sucrés, et notamment du raisin. Dans la seconde, le ferment existe, mais se détruit au fur et à mesure : tel est le cas fort simple de la levûre de bière à l'égard de la glucose. Enfin, dans la troisième, le ferment naît, agit et se reproduit : tels sont les phénomènes qu'on observe dans la fermentation de la bière.

Les phénomènes qui se produisent dans ce dernier cas sont des plus curieux; je vais essayer de vous les faire comprendre en quelques mots. Pour préparer ce liquide on prend de l'orge qu'on pénètre d'eau, puis on l'abandonne à l'action d'une température de 15 à 20 degrés; la graine humide ne tarde pas à germer, et bientôt de la diastase se développe en quantité notable. A partir de cette époque on arrête la germination par une dessiccation convenable, sans quoi la diastase se détruirait à son tour.

La germination et la dessiccation étant terminées, on réduit l'orge en poudre, puis on la met en contact avec de l'eau dont on élève graduellement la température jusqu'à 70 à 75 degrés; dans ces conditions la diastase saccharifie la fécule; en ajoutant alors au liquide une certaine quantité de levûre, on voit bientôt se dégager en abondance des bulles d'acide carbonique qui forment une écume épaisse au-dessus du bain. Si, lorsque l'opération est terminée, on recueille la levûre, on trouve que son poids est devenu six à sept

fois plus considérable que le poids primitif. Le ferment paraît donc s'être développé dans cette circonstance aux dépens des matières albuminoïdes que contient l'orge.

La fabrication du vin est beaucoup plus simple, ce liquide résultant de l'action des matières albuminoïdes modifiées par le contact de l'air sur le sucre contenu dans le moût. Le raisin renferme-t-il une forte proportion de glucose, le vin est très-chargé d'alcool; en renferme-t-il peu, ce dernier est pauvre en principes alcooliques.

La glucose convertie en alcool constitue la vinosité, la force du vin; les autres substances contenues dans le grain de raisin ne sont qu'accessoires et servent à modifier sa saveur; c'est du nombre de ces matières, de leurs proportions et de leur état particulier que proviennent les variétés de vins qui sont si nombreuses. C'est en partant de ce principe qu'on a été amené dans les mauvaises années à améliorer les vins en ajoutant une certaine proportion de sucre au moût de raisin.

§ 1012. Deux hypothèses ont été émises relativement aux phénomènes si obscurs de la fermentation. Dans l'une on admet que le ferment est une sorte d'être organisé qui, par le fait de son développement, absorbant à son profit la force au moyen de laquelle étaient unies les molécules du corps qui fermente, déterminerait le dédoublement du sucre en alcool et en acide carbonique. Dans la seconde, que l'on doit à M. Liebig, le ferment en se décomposant engendrerait un mouvement, qui, agissant à la manière d'un choc, communiquerait le mouvement à la molécule suivante, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la décomposition de la matière sucrée soit complète.

Pour que le phénomène puisse s'accomplir, l'intervention de l'oxygène est nécessaire; c'est ainsi que, d'après l'expérience curieuse de Gay-Lussac, le jus provenant de l'expression de grains de raisin, sous une éprouvette remplie de mercure, peut être conservé d'une manière indéfinie sans éprouver d'altération; tandis que, lorsque l'on y fait passer quelque bulles d'air, il s'établit promptement dans la masse un mouvement tumultueux sous l'influence duquel le sucre contenu dans le jus se transforme en alcool et en acide carbonique. Il en est de même du grain de raisin; tant que le jus est protégé par l'enveloppe contre le contact de

l'atmosphère il ne se produit aucune modification ; le grain perd de l'eau, se dessèche et se ride, voilà tout. Mais une cause quelconque amène-t-elle une déchirure en un point du grain, une altération rapide se manifeste, et le sucre disparait complétement comme dans l'expérience précédente.

Tous les liquides de l'économie animale et végétale se comportent de la même manière, au sein de l'organisme vivant; mais vient-on à mettre ces liquides en contact avec l'atmosphère, il s'établit bientôt des altérations analogues, il se produit de véritables fermentations.

Dans la première hypothèse, cet oxygène serait nécessaire au développement de l'être organisé qui constitue le ferment.

Dans la seconde, il servirait à déterminer la décomposition de la matière azotée qui constitue le ferment, et par suite à commencer le mouvement.

§ 1013. Plusieurs causes tendent à favoriser la fermentation ; d'autres, au contraire, à s'y opposer et à l'arrêter souvent d'une manière complète.

Ainsi, de petites quantités d'acide paraissent favoriser l'accomplissement du phénomène; une quantité plus considérable tend au contraire à l'arrêter. Les alcalis employés à faible dose retardent la fermentation, mais au bout d'un certain temps elle reparaît avec son activité ordinaire; l'acide oxalique, l'acide sulfhydrique, l'acide arsénieux, la strychnine, et en général toutes les substances qui exercent une action toxique plus ou moins énergique sur les êtres organisés, détruisent la fermentation.

§ 1014. Lorsqu'on met de la glucose en contact avec de la levûre de bière, celle-ci se transforme, ainsi que nous venons de le voir, en alcool et en acide carbonique. En sera-t-il de même si nous remplaçons cette levûre de bière par une autre matière azotée, par la caséine, par exemple, qui n'est autre chose que le principe azoté du lait? Non ; dans ce cas il ne se dégage plus trace de produit gazeux, le liquide n'exhale pas d'odeur spiritueuse, il a acquis une saveur fortement acide, et si on le sature par de la craie, on en peut retirer une quantité considérable de lactate de chaux. Si maintenant nous comparons la composition de l'acide lactique à celle de la glucose, nous ne tardons pas à reconnaitre que ces deux corps renferment exactement le charbon, l'hydrogène et l'oxygène dans

les mêmes proportions; la seule différence consiste en ce que 1 molécule de glucose s'est scindée de manière à former 2 molécules d'acide lactique.

Cette réaction s'explique au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} = 2\underbrace{(C^{6}H^{5}O^{5},\ HO)}_{\text{Acide lactique.}}.$$

Remplace-t-on la caséine fraiche par de la caséine amenée à un état de putréfaction assez avancée, la scène change, la liqueur possède bien encore une réaction acide comme précédemment, mais elle ne présente pas l'odeur spiritueuse de l'alcool; de même que dans le cas de la fermentation alcoolique, on observe un dégagement gazeux très-abondant. Ce gaz n'est pas exclusivement formé par de l'acide carbonique; en effet, vient-on à l'agiter avec une dissolution de potasse, il laisse un résidu très-notable qui jouit de la propriété de s'enflammer en brûlant avec une flamme peu lumineuse: c'est de l'hydrogène.

Quant au produit liquide de la fermentation, il exhale l'odeur infecte du beurre qui rancit; c'est de l'acide butyrique.

On se rend compte de cette dernière réaction au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} = 4\,CO^{2} + 4\,H + \underbrace{C^{8}H^{8}O^{4}}_{\text{Ac. butyrique.}}.$$

Dans la fermentation alcoolique ordinaire, la molécule du sucre se divise en deux produits; dans la fermentation butyrique, il se dégage bien encore de l'acide carbonique, mais à la place de l'alcool nous voyons figurer de l'acide butyrique et de l'hydrogène.

Lorsque la fermentation alcoolique s'accomplit sur une petite échelle, comme dans les laboratoires, il ne se forme absolument que de l'alcool et de l'acide carbonique. Dans la fermentation qui s'exerce sur une vaste échelle, comme dans l'industrie, on voit se produire, en même temps que l'alcool, d'autres composés dont le point d'ébullition est plus élevé, mais dont le rôle chimique présente avec cet alcool, ainsi que nous le constaterons dans une prochaine leçon, les plus frappantes analogies.

Dans la fermentation du jus de raisin, il se développe en même temps que l'alcool des huiles volatiles de nature particulière,

douées d'odeurs très-variables qui constituent le bouquet des vins et qui donnent à cette liqueur alcoolique une valeur vénale très-différente, indépendamment de la quantité d'alcool qui y est contenue.

§ 1015. Lorsqu'on distille une certaine quantité de vin et qu'on ajoute au résidu le produit distillé, la densité du mélange se trouve exactement la même que celle du vin avant la distillation. Or, comme l'alcool est plus léger que le vin, s'il s'était formé pendant la distillation, la pesanteur spécifique du mélange qu'il forme avec le résidu serait plus faible que celle du vin lui-même, ce qui n'arrive jamais. Donc le vin renferme de l'alcool tout formé.

Les eaux-de-vie proviennent de la distillation des matières sucrés qui ont subi la fermentation.

On peut diviser en trois classes distinctes les matières propres à la fabrication de l'alcool.

Dans la première nous placerons celles qui, renfermant de l'alcool tout formé, peuvent le donner par simple distillation. Exemples : vin, bière, cidre.

Dans la seconde se rangent les substances sucrées solides ou liquides, qui, par une fermentation convenable, donnent de l'alcool. Cette classe comprend tous les liquides sucrés que l'on extrait des plantes, des racines, des fruits.

Enfin, la troisième classe comprend toutes les substances qui ne contiennent ni sucre ni alcool, mais qui peuvent par une réaction chimique se transformer successivement en l'un et l'autre de ces corps. C'est le cas des substances amylacées, telles que le froment, le seigle, l'orge, le riz, etc.

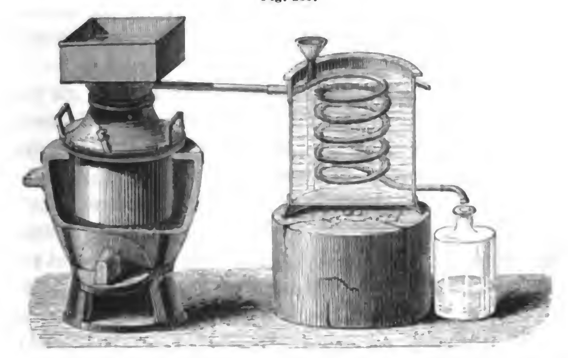
Pour obtenir l'alcool des liquides fermentés, il suffit de les soumettre à la distillation au bain-marie dans un alambic (*fig.* 239). en ne recueillant que les premiers produits; mais quelque soin qu'on mette à ces distillations, on ne peut obtenir de l'alcool pur: on obtient seulement de l'alcool du commerce, ou alcool à 36.

ALCOOL.

§ 1016. L'alcool est un produit dont la découverte date de plusieurs siècles; on l'attribue généralement à Arnauld de Villeneuve, célèbre alchimiste qui vivait à Montpellier vers 1300.

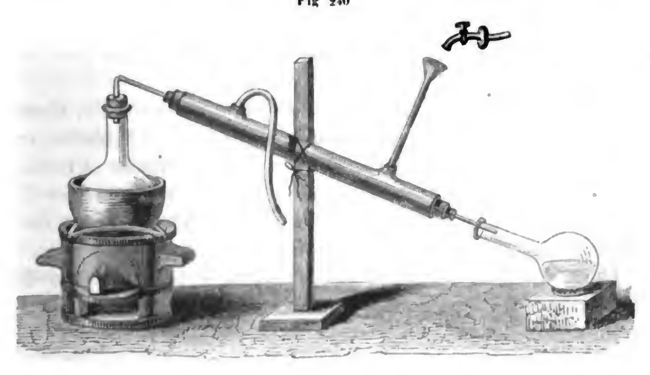
Ce produit peut s'extraire de l'eau-de-vie, ou mieux encore de l'esprit-de-vin du commerce, par divers procédés.

Fig. 239.



Le plus simple et le plus usité consiste à le rectifier à plusieurs reprises sur de la chaux vive réduite en poudre. A cet effet on introduit l'alcool avec la chaux vive dans un ballon (*fig.* 240), on

Fig 240



laisse les matières en contact pendant douze à vingt-quatre heures, puis on distille au bain-marie; en répétant à deux ou trois reprises ce traitement, on obtient de l'alcool entièrement privé d'eau.

On a tenté de remplacer la chaux par d'autres substances avides

d'eau, telles que le carbonate de potasse sec, l'acétate de potasse fondu; mais cette substitution, plus coûteuse, n'a pas fourni de meilleurs résultats.

Lorsqu'on place de l'alcool étendu d'eau dans une membrane animale, une vessie par exemple, peu à peu l'eau traverse la membrane et s'évapore, tandis que l'alcool se concentre.

Ce mode de concentration, quoique fort simple, ne saurait cependant être employé; en effet, à mesure que l'alcool s'enrichit, il devient de plus en plus apte à dissoudre les matières grasses qui tapissent les parois intérieures de la membrane, de sorte qu'on obtiendrait finalement de l'alcool très-concentré, mais très-impur, doué d'une odeur et d'une saveur fort désagréables. On peut également se procurer de l'alcool anhydre en plaçant sous le récipient de la machine pneumatique un flacon contenant de l'alcool du commerce et de la chaux vive. L'alcool aqueux se réduit en vapeur, la chaux, substance très-avide d'eau, s'empare de la vapeur aqueuse, mais non de la vapeur alcoolique pour laquelle elle ne possède aucune affinité. Une fois que l'espace est saturé de cette vapeur, il ne saurait s'en former de nouvelle, tandis qu'il se produit incessamment de la vapeur d'eau, la chaux jouissant de la propriété de l'absorber au fur et à mesure de sa production.

Cette méthode fort simple permet donc d'obtenir facilement de l'alcool anhydre, mais elle ne présente aucun intérêt au point de vue industriel.

§ 1017. L'alcool pur est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur faible et agréable. Sa saveur est caustique et brûlante, ce qui tient à ce qu'il enlève de l'eau aux parties vivantes et molles avec lesquelles on le met en contact. Injecté dans les veines, il produit une mort subite en coagulant le sang; introduit dans l'estomac en quantité notable, il occasionne également la mort.

La densité de l'alcool est égale à 0,795 à la température de 15 degrés.

On n'a pu jusqu'à présent solidifier l'alcool, même en opérant à un froid de — 90°.

L'alcool bout à 78°,5. La densité de sa vapeur est égale à 1,601.

A une température élevée, la vapeur d'alcool se décompose en donnant naissance à des produits nombreux.

Cette vapeur, mêlée d'oxygène dans les rapports de 1 à 3, dé-

tone avec explosion quand on fait traverser ce mélange par une étincelle électrique. Il se produit de l'acide carbonique et de l'eau. L'alcool brûle au contact de l'air avec une flamme d'un bleu pâle.

Abandonné au contact de l'air dans un vase mal fermé, l'alcool en absorbe lentement l'oxygène et s'acidifie. Mettons en présence de ce mélange d'alcool et d'air, du noir de platine, des corps poreux, des substances azotées en décomposition, bientôt nous verrons cet alcool fixer l'oxygène de l'atmosphère et se transformer successivement en aldéhyde et en acide acétique, ainsi que l'expriment les formules suivantes :

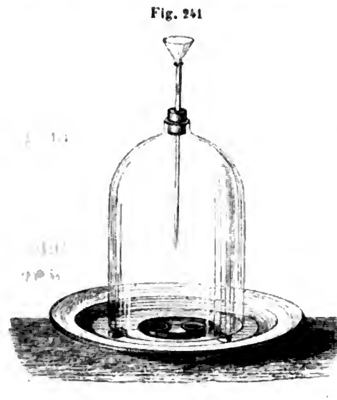
Alcool...............	$C^4H^6O^2$,
Aldéhyde............	$C^4H^4O^2$,
Acide acétique.......	$C^4H^4O^4$.

On voit par là que le tiers de l'hydrogène de l'alcool s'oxyde d'abord et s'élimine sous forme d'eau, tandis qu'en second lieu l'oxygène se fixe sur la molécule modifiée.

Pour opérer ces transformations de l'alcool d'une manière commode, on peut opérer de la manière suivante :

On dispose sur une assiette et en son centre (*fig.* 241) une petite soucoupe dans laquelle on place des verres de montres renfermant du noir de platine. L'expérience étant disposée de la sorte, on recouvre l'assiette d'une cloche de verre munie d'une ouverture supérieure dans laquelle on engage par l'intermédiaire d'un bouchon un tube à entonnoir terminé en pointe effilée, par lequel on fait tomber de l'alcool goutte à goutte sur le platine divisé. La cloche ne repose pas directement sur l'assiette, mais bien sur des bouchons, ce qui permet le renouvellement de l'air. On voit bientôt des vapeurs se condenser sur les parois intérieures de la cloche, y ruisseler et se réunir sur l'assiette en une

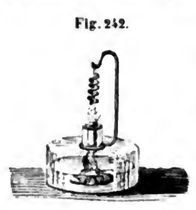
Fig. 241



couche dont l'épaisseur augmente graduellement. Ce liquide, doué d'une acidité très-forte, est complexe et renferme, outre de l'acide acétique, une certaine quantité d'*aldéhyde* et d'*acétal*. Lorsqu'on oxyde l'alcool sur une grande échelle, comme dans la fabrication du vinaigre, on trouve parfois à ce liquide une saveur et une odeur particulières dues à la présence de ces produits.

Lorsque l'alcool brûle lentement à l'air, sa combustion n'est jamais complète. Une spirale de platine chauffée au rouge et plongée dans de la vapeur d'alcool, y demeure incandescente, si l'on a soin de ménager convenablement le renouvellement de l'air; il se forme également dans cette expérience, qu'on désigne sous le nom d'*expérience de la lampe sans flamme* (*fig.* 242) une quantité considérable d'aldéhyde. Cette même aldéhyde paraît encore prendre naissance lorsqu'on laisse tomber de l'alcool goutte à goutte sur une surface dont la température est portée à 300 degrés environ.

Fig. 242.



L'alcool dissout un peu de soufre et de phosphore.

Le chlore et le brome altèrent profondément l'alcool. Ce produit, en perdant une certaine portion d'hydrogène sans rien gagner, se change en *aldéhyde*. On a

$$C^4H^6O^2 - H^2 = \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}} = C^4H^3O + HO.$$

En continuant l'action du chlore ou du brome, on obtient du *chloral* et du *bromal*, représentés par les formules

$$C^4HCl^3O^2 \quad \text{et} \quad C^4HBr^3O^2,$$

qui dérivent, comme on le voit, de l'aldéhyde par la substitution de trois molécules de chlore ou de brome à trois molécules d'hydrogène.

L'iode doit donner des résultats semblables; néanmoins on ne connaît pas l'iodal.

Lorsqu'on laisse tomber un globule de potassium ou de sodium dans l'alcool anhydre, une action très-vive se manifeste, et l'on observe un dégagement très-abondant de gaz hydrogène. Par le refroidissement, on obtient une masse incolore cristallisée, dont

la composition ne diffère de l'alcool normal qu'en ce que 1 équivalent d'hydrogène s'y trouve remplacé par 1 équivalent de potassium ou de sodium. Ces réactions peuvent s'exprimer au moyen des équations suivantes :

$$C^4H^6O^2 + K = C^4H^5KO^2 + H.$$
$$C^4H^6O^2 + Na = C^4H^5NaO^2 + H.$$

L'alcool a beaucoup d'affinité pour l'eau, et quand on le mêle avec ce liquide, il se dégage un peu de chaleur. Le mélange-t-on, au contraire, avec de la neige ou de la glace pilée, il y a production de froid. Lorsqu'on mêle, par exemple, de l'alcool anhydre à o degré avec de la neige également à o degré, la température peut s'abaisser jusqu'à — 37 degrés, si la quantité de neige employée excède un peu celle que l'alcool peut fondre.

Quand on mêle l'alcool avec l'eau, il se produit une contraction qui augmente peu à peu, jusqu'à ce que le mélange se trouve composé de 100 parties d'alcool et de 116,23 parties d'eau, ce qui correspond à un hydrate représenté par

$$C^4H^6O^2 + 6HO.$$

Lorsqu'on soumet à la distillation de l'alcool étendu, les premiers produits condensés sont toujours les plus riches en alcool, et la température à laquelle la liqueur bout s'élève peu à peu.

§ **1018.** Les acides exercent sur l'alcool une action remarquable sur laquelle nous devons insister.

L'alcool dissout presque tous les acides, et de leur réaction mutuelle peuvent résulter trois sortes de produits.

Tantôt il perd la moitié de son eau et se convertit en éther. C'est ainsi qu'agissent les acides sulfurique, phosphorique, etc.

Tantôt l'acide s'unit à l'éther pour constituer des composés neutres. Exemples : acides acétique, oxalique, benzoïque, etc., et alcool.

Enfin l'acide peut s'unir à l'éther de manière à constituer des composés acides. C'est ainsi qu'agissent les acides sulfurique, phosphorique, etc.

Si l'acide cède facilement de l'oxygène, comme les acides chlorique, chromique, etc., l'alcool est détruit et transformé en d'autres produits plus simples.

L'alcool et les acides donnent naissance, par simple mélange, à des résultats très-curieux.

L'acide sulfurique concentré, mêlé avec de l'alcool pur, n'agit sur aucun carbonate neutre ; il décompose très-bien, au contraire, l'acétate de potasse.

L'acide chlorhydrique dissous dans l'alcool n'agit pas sur le carbonate de potasse ; il décompose facilement, au contraire, les carbonates de soude, de strontiane et de chaux.

L'acide azotique mêlé d'alcool ne décompose pas le carbonate de potasse ; il agit vivement, au contraire, sur ceux de strontiane et de chaux.

Les acides acétique et tartrique dissous dans l'alcool ne décomposent aucun carbonate.

On n'a pu jusqu'à présent donner de ces faits aucune explication satisfaisante.

L'alcool dissout les hydrates de potasse et de soude ; sous l'influence de la chaleur, l'alcool s'altère ; vers 210 à 220 degrés, de l'hydrogène se dégage, tandis qu'il reste un acétate alcalin. L'équation suivante rend compte de cette réaction :

$$C^4H^6O^2 + KO, HO = C^4H^3O^3, KO + 4H.$$

L'alcool dissout les sulfures alcalins et terreux.

Les chlorures, bromures, iodures, etc., se dissolvent en général dans l'alcool et forment avec ce produit des combinaisons définies et cristallisées.

L'alcool s'unit également à beaucoup de sels, et forme des combinaisons cristallisables, dans lesquelles il paraît jouer le rôle de l'eau de cristallisation.

§ 1019. On donne le nom d'*eau-de-vie* à des mélanges d'alcool et d'eau qui contiennent environ parties égales de ces deux liquides, tandis qu'on désigne sous le nom d'*esprits* des mélanges qui renferment une plus forte proportion d'alcool absolu.

La richesse d'un esprit s'apprécie toujours d'après la quantité d'alcool réel qu'il renferme ; il n'en est pas de même d'une eau-de-vie : sa valeur vénale dépend donc de deux éléments, savoir : son origine et son ancienneté.

Pour déterminer la teneur en alcool absolu d'un alcool commercial, on se sert de l'alcoomètre de Gay-Lussac, ou alcoomètre

centésimal, cet instrument permettant d'exprimer immédiatement la quantité d'alcool réel que contient la liqueur. L'expérience doit être faite à 15 degrés; si la liqueur ne possède pas cette température, on l'y ramène facilement en l'échauffant ou la refroidissant. Du reste, M. Gay-Lussac a construit des Tables de correction qui permettent, au moyen de l'alcoomètre, de déterminer la richesse d'une liqueur alcoolique prise à différentes températures.

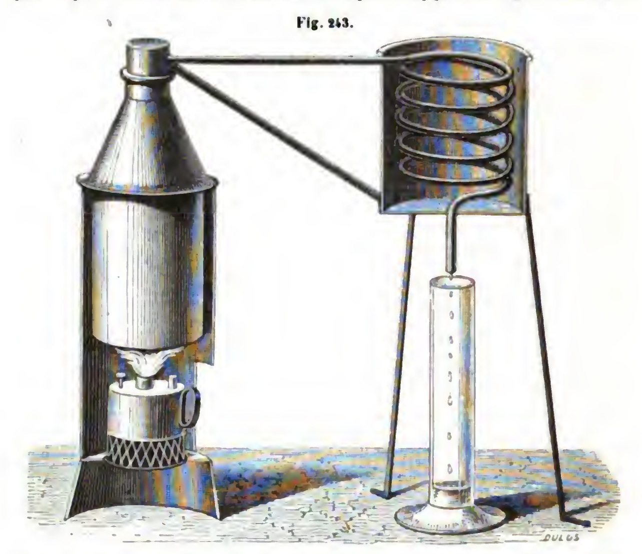
Le principe de la graduation de l'alcoomètre centésimal est fort simple. On commence par introduire cet instrument dans de l'alcool absolu; il oscille pendant un certain temps, puis s'arrête en un certain point, où l'on marque 100. Placé ensuite dans de l'eau distillée pure, il s'enfonce d'une moindre quantité; lorsqu'il se trouve complétement en équilibre, on y marque le point 0. Si l'on introduit successivement l'alcoomètre dans des mélanges renfermant 90 d'eau et 10 d'alcool, 80 d'eau et 20 d'alcool, etc., on obtiendra une échelle qui permettra d'évaluer les différents degrés de l'alcoomètre.

On ne saurait déterminer la richesse alcoolique d'un vin par la densité de ce liquide évaluée à l'aide de l'alcoomètre, ce qui se conçoit aisément, ce vin n'étant pas un simple mélange d'alcool et d'eau, mais renfermant, en outre, en dissolution des substances organiques et salines.

Pour évaluer cette richesse, il faut donc nécessairement en extraire l'alcool par distillation. A cet effet, on introduit dans un petit alambic en cuivre (*fig.* 243), au col duquel vient s'adapter un serpentin, 300 centimètres cubes du vin à essayer. Le serpentin est engagé dans une caisse métallique où l'on fait arriver constamment de l'eau froide, afin de condenser complétement les vapeurs alcooliques. L'extrémité du serpentin communique avec une éprouvette graduée, dans laquelle on recueille l'alcool condensé. Lorsque le volume de l'alcool recueilli est égal au tiers de celui du vin soumis à l'expérience, on y ajoute une quantité d'eau telle, que ce volume occupe, de même que le vin, 300 centimètres cubes. L'alcoomètre plongé dans le liquide fait connaître immédiatement la richesse alcoolique du vin. Si le liquide spiritueux soumis à l'expérience est pauvre en alcool, il est préférable de ne pas étendre d'eau le produit de la distillation, et d'en déterminer immédiatement le degré alcoométrique. Il suffit alors de diviser ce nombre

par 3 pour avoir sa richesse alcoolique. Supposons, par exemple,

Fig. 243.



que le liquide obtenu par cette distillation marque 18 degrés à l'alcoomètre, on en conclura que le vin renferme 18 tiers, c'est-à-dire 6 pour 100 de son volume d'alcool absolu.

Le tableau suivant fait connaître la quantité d'alcool contenu dans quelques vins et boissons spiritueuses, déduite en grande partie des analyses de M. Gay-Lussac.

Vins.	Alcool p. 100.
Grenache	16,0
Jurançon blanc	15,2
Saint-Georges	15,0
Malaga	15,1
Chypre	15,1
Madère très-vieux	16,0
Frontignan	11,8
Ermitage rouge	11,3
Côte rôtie	11,3
Sauterne blanc	15,0

Vins.	Alcool p. 100.
Château-Latour	9,7
Château-Laffitte	8,7
Château-Margot	8,7
Brane-Mouton	9,0
Saint-Estèphe	9,7
Tokai	9,1
Bon vin de Bourgogne	11,0
Mâcon	10,0
Champagne	11,6
Vin du Cher	8,7
Vin au détail à Paris	8,8
Vin de la Société Œnophile	10,0
Cidre le plus fort	9,1
Cidre le moins spiritueux	4,8
Ale d'Édimbourg	5,7
Porter de Londres	3,9
Vieille bière de Strasbourg	3,9
Bière nouvelle	3,0
Bière rouge de Lille	2,9
Bière blanche de Lille	2,9
Bière de Paris	1,9

ACIDE SULFOVINIQUE ET ÉTHER.

§ **1020.** Si l'on fait un mélange d'acide sulfurique au maximum de concentration et d'alcool absolu, on observe un assez grand dégagement de chaleur. Si l'on étend d'eau la liqueur refroidie et qu'on ajoute du carbonate de baryte en poudre fine, du sulfate de baryte se dépose, tandis que l'eau retient en dissolution un sel particulier formé par cette base. La dissolution de ce sel, abandonnée à l'évaporation spontanée, le laisse déposer sous la forme de tables d'une grande beauté. Cette dissolution, décomposée par une quantité convenable d'acide sulfurique, donne du sulfate de baryte qui se précipite, tandis que l'acide qui y existait primitivement demeure dissous.

La composition de cet acide est représentée par la formule

$$2\,SO^3,\ C^4H^5O + HO.$$

On le désigne sous le nom d'*acide sulfovinique*.

Il dérive naturellement de l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool. En effet, on a

$$2(SO^3, HO) + C^4H^6O^2 = (2SO^3, C^4H^5O, HO) + 2HO.$$

Dans les sulfovinates, l'équivalent d'eau basique qui fait partie de l'acide est remplacé par la base du sel. Ainsi le sulfovinate de baryte est représenté par la formule

$$2SO^3, C^4H^5O, BaO.$$

Ces sels peuvent encore être considérés comme des sulfates doubles à base métallique et du composé C^4H^5O. On peut alors les représenter au moyen de la formule

$$SO^3, C^4H^5O + SO^3, MO.$$

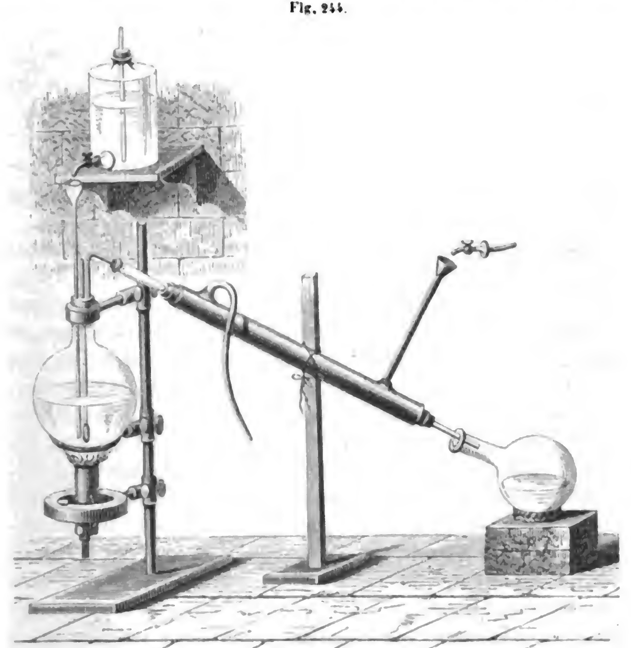
Les sulfovinates sont solubles dans l'eau; frottés entre les doigts, ils produisent la sensation des substances grasses; ils présentent un aspect nacré. La distillation les détruit; il se dégage de l'eau, de l'acide carbonique, du gaz oléfiant et de l'acide sulfureux; il se condense en outre un liquide oléagineux de composition assez complexe, auquel on donne le nom d'*huile de vin pesante;* la cornue retient un mélange de sulfate et de charbon. Distillés à l'état sec avec de l'hydrate de potasse, ils donnent de l'alcool; si l'on remplace la potasse par de l'acide sulfurique, on obtient un mélange d'alcool et d'éther.

L'acide sulfovinique est le type d'une série d'acides désignés sous le nom d'*acides viniques*, qui sont constitués de la même manière, ainsi que nous aurons l'occasion de le constater dans une leçon prochaine, où nous passerons en revue les divers homologues de l'alcool.

§ 1021. L'action de l'acide sulfurique sur l'alcool ne se borne pas à la production de l'acide sulfovinique; si l'on chauffe dans une petite cornue de verre le mélange d'alcool et d'acide, celui-ci ne tarde pas à bouillir, et l'on observe que ce point d'ébullition s'élève peu à peu. Quand il a atteint 136 à 137 degrés, il reste stationnaire pendant un certain temps, il passe alors à la distillation de l'éther accompagné d'alcool et d'eau; on lave à l'eau le produit de la distillation pour enlever l'alcool, puis on le rectifie sur du chlorure de calcium au bain-marie.

L'éther peut s'obtenir d'une manière continue en faisant usage d'un appareil qui se compose : 1° d'un grand ballon de verre (*fig.* 244)

Fig. 244.



qu'on chauffe au moyen d'une lampe à alcool ou, ce qui vaut mieux encore, que l'on enterre dans un bain de sable jusqu'à la hauteur où le liquide doit s'élever dans le ballon; 2° d'une allonge également en verre; 3° d'un ballon dans lequel se rend l'extrémité de l'allonge, celle-ci s'engageant dans un manchon qui fait l'office de réfrigérant. A la tubulure de la cornue se trouve adaptée, par l'intermédiaire d'un bouchon, un tube dont l'une des extrémités effilée en pointe plonge dans le liquide, tandis que l'autre, munie d'un entonnoir, peut recevoir l'alcool d'un flacon disposé au-dessus de la cornue, et muni à sa partie inférieure d'un robinet qui permet de faire écouler l'alcool du flacon dans la cornue. L'ap-

pareil étant ainsi disposé, la cornue renfermant le mélange d'alcool et d'acide sulfurique dans les proportions de 70 parties d'alcool à 32 pour 100 parties d'acide sulfurique concentré, on chauffe le bain de sable de manière à porter le liquide à l'ébullition, on ouvre ensuite le robinet du flacon contenant l'alcool, et l'on fait arriver incessamment dans la cornue ce liquide sous forme de filet très-mince, de manière à remplacer, pendant toute la durée de l'opération, la portion du produit qui passe à la distillation. Un thermomètre placé au milieu du liquide permet d'évaluer la température, qui doit être maintenue constamment à 140 degrés pour que l'opération puisse marcher d'une manière normale.

L'éther qu'on recueille est mêlé d'eau, d'alcool, d'une petite quantité d'un liquide huileux qu'on désigne sous le nom d'*huile douce de vin*, et d'acide sulfureux. On le fait digérer pendant vingt-quatre heures avec une dissolution de potasse caustique, en ayant soin d'agiter de temps en temps la liqueur, afin d'en bien mêler toutes les parties. L'éther vient surnager la liqueur alcaline, on le soutire avec une pipette, on le lave à l'eau, on le fait digérer sur du chlorure de calcium, puis on le rectifie une ou deux fois sur de la chaux vive. On obtient ainsi de l'éther parfaitement pur.

§ 1022. L'éther pur est un liquide très-mobile, d'une odeur forte et pénétrante; sa saveur est brûlante : il bout à 35 degrés. Sa densité est de 0,73 à 12 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 2,565. C'est un corps très-combustible; répandu à l'état de vapeur dans un flacon contenant de l'oxygène, il forme des mélanges qui détonent violemment par l'approche d'un corps en ignition. Il suit de là qu'il faut apporter le plus grand soin dans le maniement de l'éther lorsqu'on opère dans une pièce où se trouvent des matières en combustion.

Lorsqu'on le mélange avec son volume d'acide sulfurique concentré, le liquide s'échauffe notablement. Si l'on ajoute de l'eau, tout se dissout, et la liqueur ne contient que de l'acide sulfovinique.

Le chlore, en agissant sur l'éther, donne une série de produits dérivés par substitution, dont la composition peut être exprimée par les formules

$$C^4H^4ClO,$$
$$C^4H^3Cl^2O,$$
$$C^4H^2Cl^3O^2,$$

$C^4H\,Cl^4O^2$,

C^4Cl^5O.

L'éther est employé dans les laboratoires pour dissoudre les corps gras, les huiles, les résines, etc. La théorie de l'éthérification est assez complexe. Si l'on mélange une quantité notable d'alcool avec un peu d'acide sulfurique, le mélange commence à bouillir à 80 degrés environ, et il ne distille que de l'alcool. Bientôt la température s'élève et atteint 115 à 120 degrés; alors il commence à distiller de l'éther, mais il passe encore beaucoup d'alcool. Quand enfin la température atteint 130 à 140 degrés, il ne passe que de l'éther et de l'eau, l'éther résultant de la décomposition de l'acide sulfovinique, tandis que l'eau provient de la décomposition de l'hydrate d'acide sulfurique formé.

§ 1023. On avait pensé tout d'abord que la transformation de l'alcool en éther sous l'influence de l'acide sulfurique était due à l'affinité de ce dernier pour l'eau, celui-ci s'emparant de cette substance et mettant en liberté l'éther qui se dégage en vertu de sa grande volatilité. Lorsqu'on reconnut plus tard qu'une même quantité d'acide sulfurique pouvait servir pour ainsi dire indéfiniment à la transformation de l'alcool en éther, et que, de plus, le dégagement de ce produit était accompagné de celui d'une quantité de vapeur d'eau correspondante à celle qui serait nécessaire pour reproduire l'alcool mis en expérience, on fut conduit à penser que l'éthérification était un simple phénomène de contact, le rôle de l'acide sulfurique se bornant à effectuer le dédoublement de l'alcool en éther et eau. Ce qui prouve d'ailleurs qu'on ne saurait considérer la formation de l'éther comme le résultat d'une déshydratation de l'alcool opérée par l'acide sulfurique, ce sont les curieuses expériences de M. Graham, qui démontrent que l'acide sulfurique étendu de plusieurs fois son volume d'eau peut encore opérer la conversion de l'alcool en éther lorsqu'on soumet le mélange à l'action d'une température suffisamment élevée. La question en était à ce point, lorsque M. Williamson, à l'aide d'expériences fort ingénieuses, démontra que la production continue de l'éther sous l'influence d'une quantité limitée d'acide sulfurique est le résultat de deux doubles décompositions successives : l'une, s'effectuant entre 1 molécule d'acide sulfurique et 1 molécule d'alcool, donne

naissance à de l'acide sulfovinique et à de l'eau; la seconde, s'effectuant entre cet acide sulfovinique et une nouvelle molécule d'alcool, produit de l'éther et régénère l'acide sulfurique.

Ces deux phases de l'opération peuvent s'exprimer à l'aide des équations suivantes :

$$1^{re}\ \textit{Phase.}\quad S^2O^6\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right. + \begin{matrix}C^4H^5O\\HO\end{matrix} = S^2O^6\left\{\begin{matrix}C^4H^5O\\HO\end{matrix}\right. + 2HO,$$

$$2^{e}\ \textit{Phase.}\quad S^2O^6\left\{\begin{matrix}C^4H^5O\\HO\end{matrix}\right. + \begin{matrix}C^4H^5O\\HO\end{matrix} = S^2O^6\left\{\begin{matrix}HO\\HO\end{matrix}\right. + \begin{matrix}C^4H^5O\\C^4H^5O\end{matrix}.$$

L'acide sulfurique ainsi régénéré reproduit par son contact avec une nouvelle molécule d'alcool de l'acide sulfovinique, qui, réagissant comme le précédent sur une nouvelle molécule d'alcool, engendre une seconde molécule d'éther, de telle sorte que de proche en proche l'alcool finit par se convertir totalement en éther.

Cette théorie de l'éthérification ne repose pas sur une hypothèse gratuite; elle est le résultat de l'expérience. En effet, M. Williamson ayant préparé de l'acide sulfovinique et l'ayant fait réagir sur de l'alcool pur, a pu se convaincre de la transformation de ce dernier en éther en se plaçant dans des circonstances analogues à celles de la production de cette substance. Dans cette manière de voir, il existerait entre l'alcool et l'éther une relation des plus simples, que nous retrouverons plus tard entre les acides hydratés et les mêmes acides à l'état anhydre. Si nous supposons, en effet, que l'alcool dérive d'une double molécule d'eau dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène sera remplacé par 1 molécule du carbure d'hydrogène, C^4H^5, l'éther deviendra le résultat de la substitution d'un nouvel équivalent de ce carbure d'hydrogène à la seconde molécule d'hydrogène de l'eau, de telle sorte qu'on devra représenter la composition de l'alcool et de l'éther au moyen des formules suivantes :

$$\text{Eau} \ldots\ldots\ldots\ldots\quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 = 4\ \text{vol. vap.},$$

$$\text{Alcool} \ldots\ldots\ldots\quad \left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 = 4\ \text{vol. vap.},$$

$$\text{Éther} \ldots\ldots\ldots\quad \left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2 = 4\ \text{vol. vap.}$$

Ce qui donne gain de cause à cette dernière manière de voir, c'est la formation remarquable de l'éther dans l'action réciproque de l'iodure d'éthyle et de l'alcool potassé. En effet, on a

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ K \end{matrix}\right\} O^2 + C^4H^5I = IK + \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Si l'on remplace l'iodure d'éthyle par les iodures des différents radicaux alcooliques, tels que le méthyle, le butyle, l'amyle, etc., on obtient une série d'éthers mixtes analogues par leurs propriétés à l'éther ordinaire, et dont la génération s'explique d'une manière toute semblable. On aurait, dans ces diverses circonstances,

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ K \end{matrix}\right\} O^2 + C^2H^3I = IK + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Éther méthyléthylique.}},$$

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ K \end{matrix}\right\} O^2 + C^8H^9I = IK + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^8H^9 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Éther butyléthylique.}},$$

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ K \end{matrix}\right\} O^2 + C^{10}H^{11}I = IK + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Éther amyléthylique.}}.$$

On pourrait également obtenir ces éthers mixtes, ainsi que l'a constaté M. Williamson, en faisant réagir sur l'alcool de l'acide sulfométhylique, de l'acide sulfobutylique ou de l'acide sulfoamylique.

CINQUANTIÈME LEÇON.

ÉTHERS SIMPLES ET COMPOSÉS.

Éthers simples. — Éther chlorhydrique, ou chlorure d'éthyle. — Bromure d'éthyle. — Iodure d'éthyle. — Cyanure d'éthyle. — Sulfure d'éthyle. — Sulfhydrate de sulfure d'éthyle, ou mercaptan éthylique. — Bisulfure d'éthyle. — Séléniure d'éthyle. — Tellurure d'éthyle. — Zincure d'éthyle. = Éthers composés. — Carbonate d'éthyle. — Azotite d'éthyle. — Azotate d'éthyle. — Cyanate d'éthyle. — Cyanurate d'éthyle. — Sulfite d'éthyle. — Sulfate d'éthyle. — Borates d'éthyle. — Phosphates d'éthyle. — Silicates d'éthyle. — Formiate d'éthyle. — Acétate d'éthyle. — Butyrate d'éthyle. — Benzoate d'éthyle. — Salicylate d'éthyle. — Oxalate d'éthyle. — Succinate d'éthyle. = Considérations générales sur les éthers simples et composés.

ÉTHERS SIMPLES ET COMPOSÉS.

§ **1024.** Nous avons vu dans la dernière leçon que l'alcool, par son contact avec les différents acides, engendrait des produits importants et nombreux qu'on désigne sous le nom d'*éthers simples* ou *composés*.

L'acide que l'on fait intervenir est-il très-avide d'eau, tel que l'acide phosphorique ou l'acide sulfurique, maintient-on en outre la température entre 130 et 140 degrés, l'alcool se dédouble en éther et en eau; certains chlorures anhydres produisent des effets analogues : tels sont ceux de zinc et d'étain. Fait-on agir un hydracide sur l'alcool, il y a formation d'eau et production d'un éther simple dérivant de l'éther ordinaire par la substitution de 1 équivalent de chlore, brome ou iode, etc., à la place de l'équivalent d'oxygène. Les acides qui déterminent la production de l'éther sont-ils mis en contact avec l'alcool à la température ordinaire, le mélange s'échauffe fortement et donne naissance à des composés doués de propriétés acides auxquels on donne le nom d'*acides viniques*, et dont l'acide sulfovinique peut être considéré comme le type. Ces

mêmes acides, sous l'influence d'une température convenable, engendrent des produits qui n'agissent en aucune façon sur la teinture de tournesol et qu'on désigne sous le nom d'*éthers neutres*.

Tous les acides sont susceptibles de former par leur réaction sur l'alcool des composés de cette nature. Si l'acide est monobasique, il ne forme qu'un seul éther qui est neutre ; l'acide est-il bibasique, il en produit deux, l'un neutre et l'autre acide; l'acide est-il tribasique comme les acides phosphorique et citrique, il en résulte trois éthers distincts,[1] dont l'un est neutre et les deux autres acides.

Nous allons passer successivement en revue d'une manière sommaire les éthers simples et composés les plus importants, et nous verrons quelles sont les déductions qu'on peut tirer de l'histoire complète des alcools et de leurs dérivés, dont l'étude approfondie a jeté une si vive lumière sur la constitution d'un grand nombre de composés qui viennent s'y rattacher de la façon la plus heureuse et déterminer les progrès si rapides de la chimie organique.

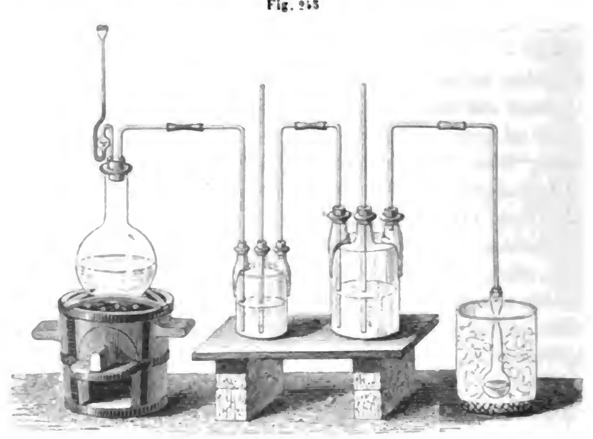
CHLORURE D'ÉTHYLE (ÉTHER CHLORHYDRIQUE).

§ 1025. Ce composé, que connaissaient les anciens chimistes, se produit par l'action réciproque de l'acide chlorhydrique et de l'alcool. Il se forme pareillement lorsqu'on fait agir certains chlorures métalliques anhydres sur cette substance, il accompagne alors l'éther. Le meilleur procédé qu'on puisse employer pour sa préparation, consiste à saturer par du gaz chlorhydrique de l'alcool absolu refroidi par un mélange de glace et de sel, puis à distiller le mélange au bain-marie (*fig.* 245). On dirige les produits de la distillation dans un premier flacon renfermant de l'eau pure, puis dans un second contenant de l'eau alcalisée dont la température est maintenue entre 25 et 30 degrés ; l'éther chlorhydrique se débarrasse par ce lavage de l'acide libre qu'il entraîne toujours au sortir du flacon laveur. Ce produit, qui est gazeux à la température précédente, se rend dans un flacon refroidi par un mélange de glace et de sel dans lequel il se condense ; on achève de le purifier en le rectifiant sur de la chaux ou sur de la magnésie.

§ 1026. Ainsi préparé, l'éther chlorhydrique est un liquide inco-

lore, d'une odeur aromatique pénétrante et légèrement alliacée.

Fig. 253



Suivant M. Thenard, sa densité sous forme liquide est de 0,874 à + 5 degrés; la densité de sa vapeur est égale à 2,219; il bout à + 12 degrés sous la pression de l'atmosphère et brûle avec une flamme lumineuse bordée de vert. Une dissolution aqueuse de potasse ou de soude ne l'altère pas sensiblement; une dissolution alcoolique de ces bases l'altère rapidement au contraire, surtout si l'on fait intervenir la chaleur. Lorsqu'il est bien pur, il n'agit pas sur une dissolution aqueuse d'azotate d'argent; il en est de même d'une dissolution alcoolique, bien que, dans ce cas, les deux produits, étant solubles dans l'alcool, soient mélangés de la manière la plus intime. Si l'on introduit dans une éprouvette une dissolution d'azotate d'argent, puis quelques grammes d'éther chlorhydrique, et qu'on agite vivement le mélange, il ne se produit rien; approche-t-on de l'ouverture de l'éprouvette un corps en ignition, l'éther s'enflamme aussitôt, et si, après avoir couvert l'orifice de la cloche par un obturateur, on agite fortement le mélange, il se forme immédiatement un abondant précipité de chlorure d'argent. Le chlore existe donc à l'état latent dans ce produit à la manière du charbon dans les matières organiques, et il n'a pas moins fallu que la destruction du composé pour le mettre en évidence.

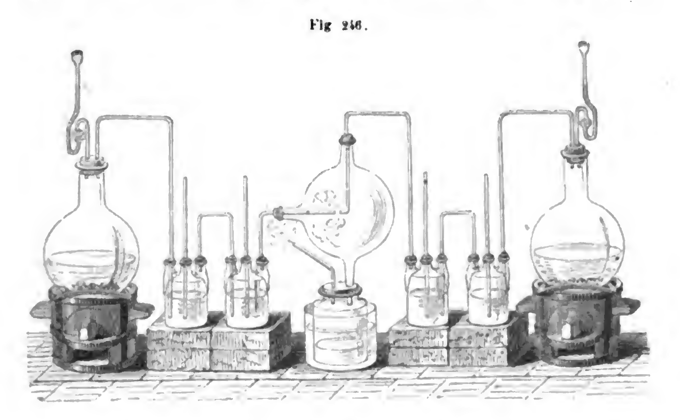
Lorsqu'on fait passer la vapeur d'éther chlorhydrique à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se décompose en un mélange d'acide chlorhydrique et de gaz oléfiant.

L'éther chlorhydrique est absorbé par plusieurs chlorures anhydres et notamment par les perchlorures d'antimoine et d'étain, avec lesquels il forme des liquides fumants à l'air et décomposables par l'eau.

L'éther chlorhydrique dissout le soufre, le phosphore, les huiles grasses et volatiles, les résines et plusieurs autres substances d'origine organique.

Le chlore agit vivement sur l'éther chlorhydrique, surtout à la lumière solaire; dans ce cas, l'action est quelquefois tellement énergique, que la matière s'enflamme et qu'on obtient un dépôt de charbon. Si, au contraire, on opère à la lumière diffuse (*fig.* 246),

Fig 246.



l'action se produit avec lenteur, et l'on peut au bout d'un certain temps faire intervenir la lumière solaire sans aucun inconvénient; il se forme dans cette réaction cinq produits successifs résultant de la substitution de 1, de 2, de 3, de 4 et de 5 molécules de chlore à un nombre égal de molécules d'hydrogène. Leur composition est exprimée par les formules

C^4H^5Cl.......... 4 volumes de vapeur.
$C^4H^4Cl^2$......... »

$C^4H^3Cl^3$	4 volumes de vapeur.
$C^4H^2Cl^4$	»
$C^4H\,Cl^5$	»
$C^4\;\;Cl^6$	»

qui présentent ceci de remarquable, qu'ils possèdent le même groupement mécanique que l'éther chlorhydrique d'où ils dérivent. Nous n'entrerons ici dans aucun détail relativement aux propriétés de ces différentes substances; nous ferons seulement remarquer que le premier produit de la substitution exercée dans la molécule de l'éther chlorhydrique est isomérique avec la liqueur des Hollandais; qu'il en est de même à l'égard du second produit et de la liqueur des Hollandais monochlorée, et qu'enfin cette isomérie se poursuit jusque dans le dernier terme qui est un chlorure de carbone. Ce produit final est seul identique dans les deux séries; quant aux autres, il n'y a qu'isomérie, résultat qu'on peut mettre en évidence au moyen d'une dissolution alcoolique de potasse qui agit vivement sur la liqueur des Hollandais et ses dérivés, et n'exerce aucune action sur les produits dérivés de l'éther chlorhydrique par substitution.

BROMURE D'ÉTHYLE (ÉTHER BROMHYDRIQUE).

§ **1027.** Ce composé s'obtient à la manière de l'éther chlorhydrique en saturant l'alcool de gaz bromhydrique et distillant au bain-marie. Il est préférable d'introduire dans une cornue 20 parties d'alcool du commerce et 1 partie de phosphore, et de verser graduellement par la tubulure de la cornue 8 parties de brome. Il se produit ainsi du bromure de phosphore qui, par sa réaction ultérieure sur l'eau de l'alcool, donne naissance à de l'acide phosphoreux et à de l'acide bromhydrique. Ce dernier, réagissant sur l'alcool à mesure de sa production, donne naissance à de l'éther bromhydrique qu'on peut condenser dans un récipient refroidi. Pour le débarrasser de l'alcool qu'il entraîne toujours en proportion plus ou moins notable, on le lave avec de l'eau qu'on alcalise légèrement; on le fait digérer ensuite sur du chlorure de calcium; enfin on le distille.

L'éther bromhydrique parfaitement pur est un liquide incolore, son odeur et sa saveur ont quelque chose de pénétrant et d'éthéré;

sa densité est de 1,43. La densité de sa vapeur est égale à 3,754. Il bout à + 40°,7.

Lorsqu'on fait passer sa vapeur au travers d'un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se décompose, à la manière de l'éther chlorhydrique, en acide bromhydrique et en gaz oléfiant.

Il brûle difficilement avec une flamme verte, en dégageant beaucoup d'acide bromhydrique. Sa composition est exprimée par la formule

$$C^4H^5Br = 4 \text{ vol. vap.}$$

IODURE D'ÉTHYLE (ÉTHER IODHYDRIQUE).

§ 1028. Ce composé s'obtient par un procédé tout semblable à celui que nous venons de décrire pour la préparation de l'éther bromhydrique, en substituant l'iode au brome.

A cet effet, on introduit dans une cornue de verre bitubulée 250 grammes d'alcool absolu et 50 grammes d'iode; on descend alors dans la liqueur un fragment de phosphore attaché à l'extrémité d'un fil de platine. Dès que la liqueur est décolorée, on en retire le phosphore, on y ajoute une nouvelle dose d'iode, puis on y plonge de nouveau le phosphore comme précédemment, et l'on répète ce traitement un certain nombre de fois. Pour saturer la proportion d'alcool précitée, il faut employer 170 grammes d'iode et 50 grammes de phosphore. Quand l'opération est terminée, on procède à la distillation et l'on recueille le produit dans un récipient refroidi; on le lave avec de l'eau, on le fait digérer sur du chlorure de calcium, on l'agite avec du mercure, puis on le distille.

§ 1029. Ainsi purifié, l'éther iodhydrique est un liquide incolore, neutre aux réactifs colorés, d'une odeur éthérée et pénétrante; sa densité est de 1,975 à 0 degrés; la densité de sa vapeur est égale à 5,47; il brûle difficilement en répandant des vapeurs abondantes d'iode; il se colore rapidement à l'air, surtout sous l'influence de la lumière solaire.

Chauffé avec de l'eau à 150 degrés dans un tube scellé à la lampe, il se transforme en éther et en acide iodhydrique; c'est ce qu'exprime l'équation

$$2(C^4H^5I) + 2HO = C^8H^{10}O^2 + 2HI.$$

Sa vapeur, comme celle des éthers précédents, se décompose au rouge sombre; ici les produits sont différents : on obtient du gaz oléfiant, de l'éthylène iodé et de l'hydrogène libre.

Le chlore l'attaque très-facilement; il se dépose de l'iode, et l'on obtient de l'éther chlorhydrique. La potasse en dissolution aqueuse n'agit pas sur lui d'une manière immédiate; en dissolution alcoolique, elle l'attaque au contraire très-rapidement.

L'oxyde d'argent l'attaque promptement à la température de l'ébullition; en présence de l'eau, ce produit se convertit alors en alcool et en iodure d'argent.

L'ammoniaque, surtout en dissolution alcoolique, l'attaque à l'aide de la chaleur en produisant des bases qui n'en diffèrent que par la substitution de l'éthyle à l'hydrogène; nous reviendrons plus tard avec détails sur le mode de formation et les propriétés de ces curieux produits.

L'action des métaux, et notamment celle du zinc sur l'éther iodhydrique, est des plus remarquables. En effet, lorsqu'on chauffe à 150 degrés au bain d'huile dans un tube scellé à la lampe un mélange d'éther iodhydrique bien sec et de zinc en poudre, il se produit des cristaux d'iodure de zinc, il se forme un gaz, et l'on obtient en outre un liquide très-mobile qui renferme tout à la fois du charbon, de l'hydrogène et du zinc. Le gaz qui se dégage dès qu'on brise la pointe effilée du tube est un mélange d'éthyle et de gaz oléfiant. La formation de ces différents produits peut s'expliquer au moyen des équations suivantes :

$$C^4H^5I + 2Zn = C^4H^5Zn + ZnI,$$
$$2C^4H^5I + 2Zn = 2ZnI + C^8H^{10},$$
$$2C^4H^5I + 2Zn = 2ZnI + C^4H^6 + C^4H^4.$$

Lorsqu'on ajoute au mélange précédent une petite quantité d'eau, on n'obtient que de l'hydrure d'éthyle et de l'oxyiodure de zinc. La réaction s'exprime au moyen de l'équation

$$2C^4H^5I + 2HO + 4Zn = 2(C^4H^6) + 2(ZnI, ZnO).$$

Remplace-t-on l'eau par de l'alcool absolu, on obtient de l'hydrure d'éthyle, de l'éther et de l'oxyiodure de zinc

$$2C^4H^5I + 2C^4H^6O^2 + 4Zn = 2C^4H^6 + C^8H^{10}O^2 + 2(ZnI, ZnO).$$

L'étain, à une température de 160 à 180 degrés, attaque rapidement l'éther iodhydrique; on obtient un liquide jaunâtre qui se concrète par le refroidissement en une masse formée de longues aiguilles blanches. Ce produit renferme tout à la fois du charbon, de l'hydrogène, de l'étain et de l'iode. Lorsqu'on brise la pointe effilée du tube, il ne se dégage pas trace de gaz. La réaction fort simple s'exprime au moyen de l'équation

$$C^4H^5I + 2Sn = SnI + C^4H^5SnI.$$

C'est l'iodure d'un composé ternaire fonctionnant à la manière d'un radical, auquel on donne le nom de *stannéthyle*.

Le plomb, l'arsenic, le phosphore et l'antimoine attaquent vivement l'éther iodhydrique sous l'influence d'une température de 160 à 180 degrés, en donnant naissance à des produits sur l'étude desquels nous reviendrons plus tard.

L'éther iodhydrique précipite immédiatement une dissolution alcoolique d'azotate d'argent. Cet éther jouit de la propriété de décomposer tous les sels d'argent à l'état sec, ce qui fournit un moyen d'éthérification précieux qui pourra s'appliquer d'une manière heureuse à la préparation d'un certain nombre d'éthers difficiles à obtenir par les méthodes ordinaires.

La composition de l'éther iodhydrique est représentée par la formule

$$C^4H^5I = 4 \text{ vol. vap.}$$

CYANURE D'ÉTHYLE (ÉTHER CYANHYDRIQUE).

§ 1030. En distillant dans une cornue de verre un mélange de cyanure de potassium et de sulfovinate de potasse bien sec, on obtient un liquide qui, purifié par une digestion sur du chlorure de calcium et par une distillation sur de l'oxyde rouge de mercure, est incolore, très-mobile, et est doué d'une odeur alliacée et éthérée tout à la fois. Sa densité est de 0,871. Il bout à 82 degrés. Une dissolution concentrée de potasse l'attaque rapidement à la température de l'ébullition, il se dégage de l'ammoniaque, et l'on obtient du propionate de potasse, ainsi que le démontre l'équation suivante :

$$\underbrace{C^4H^5, C^2Az}_{\text{Éther cyanhydrique}} + KO + 3HO = AzH^3 + \underbrace{C^6H^5O^3, KO.}_{\text{Propionate de potasse.}}$$

La composition de l'éther cyanhydrique est exprimée par la formule

$$C^4H^5, C^2Az = 4 \text{ vol. vap.}$$

Lorsqu'on fait tomber de l'éther cyanhydrique sur du potassium, ce produit se décompose, laisse dégager des gaz au nombre desquels se trouve le méthyle, et donne une petite quantité d'une combinaison isomérique douée de propriétés basiques à laquelle on donne le nom de *cyanéthine,* dont l'équivalent, représenté par la formule

$$C^{18}A^{15}Az^3,$$

démontre que ce produit n'est autre que de l'éther cyanhydrique dont la molécule serait triplée, résultat que présentent très-fréquemment les combinaisons cyaniques.

SULFURE D'ÉTHYLE (ÉTHER SULFHYDRIQUE).

§ 1031. Ce composé se prépare très-facilement en faisant arriver jusqu'à saturation complète de l'éther chlorhydrique dans une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium, laissant digérer les matières pendant vingt-quatre heures et distillant ensuite, L'insolubilité du chlorure de potassium dans l'alcool détermine une double décomposition sous l'influence de laquelle le chlore et le soufre se remplacent, de telle sorte qu'on obtient tout à la fois du chlorure de potassium et de l'éther sulfhydrique, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$C^4H^5Cl + KS = KCl + C^4H^5S.$$

On peut également obtenir ce produit en soumettant à la distillation un mélange de sulfure de potassium et de sulfovinate de baryte desséché.

C'est un liquide incolore, très-mobile; son odeur alliacée très-pénétrante est des plus désagréables. Sa densité est de 0,825. A 20 degrés, la densité de sa vapeur est égale à 3,1; il bout à 90 degrés. Le chlore l'attaque vivement et donne naissance à des produits de substitution analogues à ceux que fournit son analogue l'éther ordinaire C^4H^5O lorsqu'on le met en présence de cet agent.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^8H^{10}S^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

SULFHYDRATE DE SULFURE D'ÉTHYLE, OU MERCAPTAN ÉTHYLIQUE.

§ 1032. Si dans l'expérience précédente on remplace le monosulfure de potassium par le sulfhydrate de sulfure, au lieu d'obtenir de l'éther sulfhydrique comme précédemment, on obtient une combinaison définie de cet éther avec l'acide sulfhydrique à laquelle on donne le nom de *mercaptan*, dérivé des deux mots latins *mercurium captans*, en raison de la manière énergique avec laquelle il agit sur l'oxyde rouge de mercure.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, très-limpide, d'une odeur très-fétide qui rappelle celle des oignons. Sa densité, sous forme liquide, est de 0,835. A 20 degrés, la densité de sa vapeur est égale à 2,11; il bout à 63 degrés. Une basse température le solidifie. Fort peu soluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther; il dissout le soufre, le phosphore, l'iode et bon nombre de substances organiques. Le potassium et le sodium agissent vivement sur lui, surtout à l'aide de la chaleur, et dégagent 1 équivalent d'hydrogène auquel ils se substituent. La réaction, analogue à celle que ces métaux produisent avec l'alcool absolu, peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$C^4H^6S^2 + K = H + C^4H^5KS^2.$$

L'acide azotique, de concentration moyenne, l'attaque énergiquement, des vapeurs rutilantes se dégagent en abondance, et l'on obtient une liqueur rouge pesante, douée d'une odeur fétide; en continuant l'action, cette huile disparaît à son tour, et l'on obtient une liqueur fortement acide qui retient en dissolution un acide particulier désigné sous le nom d'*acide éthylsulfureux*.

Les oxydes métalliques des dernières sections réagissent vivement sur le mercaptan; une portion de l'hydrogène s'empare de l'oxygène de l'oxyde pour former de l'eau, tandis que le métal, mis en liberté, prend la place de l'hydrogène dégagé pour donner naissance à des composés qu'on désigne sous le nom de *mercaptides*.

Ces composés cristallisent généralement fort bien, et notamment le mercaptide de mercure, qui se présente sous la forme de belles écailles blanches d'apparence nacrée.

La composition du mercaptan est exprimée par la formule

$$C^4H^6S^2 = C^4H^5S, HS = 4 \text{ vol. vap.},$$

celle des mercaptides par la formule

$$C^4H^5MS^2 = C^4H^5S, MS.$$

Si l'on compare la formule du mercaptan et des mercaptides à celle de l'alcool et des éthylates, on voit que ces corps n'en diffèrent qu'en ce que l'oxygène s'y trouve remplacé par une quantité de soufre équivalente. Le mercaptan ne serait donc autre chose que de l'alcool sulfuré, et les mercaptides des éthylates sulfurés.

BISULFURE D'ÉTHYLE.

§ 1033. Si l'on distille un mélange de bisulfure de potassium et de sulfovinate de potasse, on obtient une huile jaunâtre douée d'une odeur excessivement fétide, insoluble dans l'eau, qu'on purifie par des lavages réitérés, par une digestion sur le chlorure de calcium et par une rectification ménagée.

On obtient de la sorte un liquide incolore, d'une odeur alliacée fort désagréable et très-persistante. Insoluble dans l'eau, ce produit se dissout en abondance dans l'alcool et l'éther.

Sa densité, à l'état liquide, est sensiblement la même que celle de l'eau; la densité de sa vapeur est égale à 4,27. Il bout à 151 degrés. L'acide azotique de concentration moyenne exerce sur lui la même action que sur le mercaptan. La composition du bisulfure d'ethyle est exprimée par la formule

$$C^4H^5S^2 = 2 \text{ vol.}$$

SÉLÉNIURE D'ÉTHYLE (ÉTHER SÉLÉNHYDRIQUE).

§ 1034. Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange de séléniure de potassium et de sulfovinate de potasse, il passe avec les vapeurs d'eau une huile limpide jaune clair, d'une odeur excessivement désagréable, qu'on purifie par des lavages à l'eau, une digestion sur du chlorure de calcium et la rectification.

A l'état de pureté, le séléniure d'éthyle se comporte à la manière d'un véritable métal auquel on donne le nom de *sélénéthyle;* ce radical s'unit en effet directement au chlore, au brome et à

l'iode, avec lesquels il forme des huiles pesantes, qui se comportent exactement à la manière des chlorures, bromures et iodures métalliques.

En traitant à chaud le séléniure d'éthyle par de l'acide azotique de concentration moyenne, il disparaît avec dégagement de bioxyde d'azote; par l'évaporation, il se sépare une matière cristallisée résultant de la combinaison de 1 molécule d'acide azotique et de 1 molécule d'oxyde de sélénéthyle. La composition du sélénéthyle est représentée par la formule

$$C^8 H^{10} Se^2 = 4 \text{ vol.}$$

Les composés précédents sont représentés par les formules

$$C^8 H^{10} Se^2 \; Cl^2,$$
$$C^8 H^{10} Se^2 \; Br^2,$$
$$C^8 H^{10} Se^2 \; I^2,$$
$$C^8 H^{10} Se^2, O^2, 2 AzO^5, HO.$$

TELLURURE D'ÉTHYLE (ÉTHER TELLURHYDRIQUE).

§ 1035. Ce composé s'obtient en soumettant à la distillation un mélange de tellurure de potassium et de sulfovinate de potasse; on voit bientôt apparaitre des vapeurs jaunes qui se condensent dans le récipient sous la forme d'une huile pesante qu'on purifie par une méthode analogue à celle que nous avons décrite pour le séléniure d'éthyle.

Le tellurure d'éthyle se comporte à la manière de ce dernier comme un véritable radical, auquel on donne le nom de *telluréthyle;* c'est une huile jaune-rougeâtre, plus pesante que l'eau, douée d'une odeur nauséabonde très-forte et très-persistante. Il bout vers 100 degrés, s'enflamme par l'approche d'un corps en ignition, et brûle avec une flamme blanche en répandant d'abondantes vapeurs d'acide tellureux. Il s'altère promptement à l'air.

Une dissolution alcoolique de telluréthyle abandonnée au contact de l'air en absorbe rapidement l'oxygène et se convertit en oxyde de telluréthyle. C'est une masse poisseuse, difficilement cristallisable, qui se décompose par la concentration en laissant dégager du telluréthyle. Les corps avides d'oxygène, tels que l'acide sulfureux, réduisent facilement l'oxyde de telluréthyle et mettent le radical en liberté.

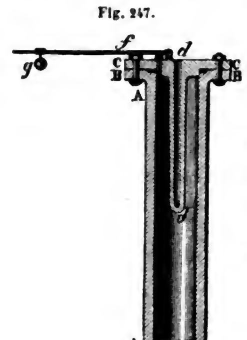
Nous nous contenterons d'indiquer ici les formules des principaux composés formés par le telluréthyle. On a

Telluréthyle (radical)	$C^8H^{10}Te^2$,
Oxyde de telluréthyle	$C^8H^{10}Te^2, O^2$,
Sulfure de telluréthyle	$C^8H^{10}Te^2, S^2$,
Fluorure de telluréthyle....	$C^8H^{10}Te^2, Fl^2$,
Chlorure de telluréthyle....	$C^8H^{10}Te^2, Cl^2$,
Oxychlorure de telluréthyle.	$C^8H^{10}Te^2, Cl^2, C^8H^{10}Te^2, O^2$,
Bromure de telluréthyle....	$C^8H^{10}Te^2, Br^2$,
Oxybromure de telluréthyle .	$C^8H^{10}Te^2, Br^2, C^8H^{10}Te^2, O^2$,
Iodure de telluréthyle	$C^8H^{10}Te^2, I^2$,
Oxyiodure de telluréthyle...	$C^8H^{10}Te^2, I^2, C^8H^{10}Te^2, O^2$,
Sulfate de telluréthyle......	$C^8H^{10}Te^2, O^2, SO^3, HO$,
Oxalate de telluréthyle......	$C^8H^{10}Te^2, O^3, C^2O^3, HO$.

ZINCURE D'ÉTHYLE.

§ 1036. En traitant de l'éther iodhydrique (§ 1029) nous avons dit que le zinc en agissant sur ce produit donnait naissance à des gaz, à un liquide volatil et à de l'iodure de zinc. Ce liquide, doué de propriétés fort remarquables, dont on doit la découverte à M. Frankland, peut s'obtenir facilement en grande proportion en introduisant l'éther iodhydrique et l'iodure d'éthyle dans un vase cylindrique en fer forgé et très-épais, ainsi que le représente la *fig.* 247.

Fig. 247.



L'appareil étant chauffé pendant quinze à dix-huit heures à une température de 120 à 130 degrés, l'action est complète, il ne reste plus alors que des traces d'iodure d'éthyle inattaqué.

Son ouverture est garnie d'un rebord BB dont la surface supérieure est parfaitement dressée; le bord interne de cette surface légèrement creusé présente une dépression annulaire. C'est sur ce rebord que s'ajuste le couvercle CC percé de deux ouvertures. A

l'une d'elles s'adapte un tube en fonte *dd*, fermé à la partie inférieure et destiné à y recevoir du mercure pour y plonger un thermomètre; l'autre, garnie de laiton, sert à recevoir la soupape *i*. Le rebord du cylindre et son couvercle sont percés en quatre endroits et s'adaptent l'un à l'autre à l'aide de quatre boulons à vis. La pression de ces vis s'exerce sur un cercle en plomb qui s'engage dans la dépression circulaire du rebord, ce qui détermine une fermeture parfaitement hermétique. Pour se servir de ce digesteur, on le remplit d'eau dans laquelle on plonge les tubes contenant le mélange de zinc et d'iodure d'éthyle. Lorsque la température s'élève, les tubes sont soumis non-seulement à la pression que développe la tension des liquides qu'ils renferment, mais encore à celle de la vapeur extérieure qui s'exerce en sens contraire, ce qui les place dans des conditions de résistance les plus favorables.

On distille alors le résultat de cette action dans une cornue au milieu d'un courant d'acide carbonique; le liquide commence à bouillir à 60 degrés, mais le thermomètre s'élève graduellement jusqu'à 118 degrés. Parvenu à ce terme, il se fixe complétement et le zinc-éthyle passe tout entier.

C'est un liquide incolore, très-mobile, très-réfringent, bouillant à 118 degrés, dont la densité de vapeur est de 4,259. Au contact de l'oxygène ou de l'air, il s'enflamme instantanément et brûle avec une belle flamme bleue bordée de vert, en répandant une épaisse fumée blanche.

Lorsque l'oxydation du zinc-éthyle se fait avec lenteur, on obtient différents produits au nombre desquels se trouvent de l'oxyde de zinc hydraté, de l'éthylate de zinc et de l'acétate de cette même base; il se produit en outre de l'eau, de l'alcool et de l'hydrure d'éthyle.

Le brome et l'iode agissent énergiquement sur le zinc-éthyle en produisant du bromure et de l'iodure de zinc, en même temps que du bromure et de l'iodure d'éthyle.

Le soufre disparait peu à peu lorsqu'on le chauffe avec le zinc-éthyle; on obtient du sulfure de zinc et du sulfure d'éthyle, mais le produit principal de cette réaction est le mercaptide de zinc.

L'action de l'eau sur le zinc éthyle est des plus nettes, elle le

décompose instantanément à la manière du potassium avec formation d'oxyde de zinc et d'hydrure d'éthyle.

La composition du zinc-éthyle est représentée par la formule

$$C^4 H^5 Zn.$$

En substituant à l'iode différents métaux dans l'éther iodhydrique, on obtient des composés qui fonctionnent eux-mêmes à la manière des métaux simples. C'est à M. Frankland que revient toute la gloire de cette remarquable découverte.

CARBONATE D'ÉTHYLE (ÉTHER CARBONIQUE).

§ 1037. Cet éther, découvert par M. Ettling, s'obtient en faisant agir le potassium ou le sodium sur l'éther oxalique sous l'influence de la chaleur. Il se dégage, en même temps que cet éther carbonique et pendant toute la durée de la distillation, de l'oxyde de carbone. Le résidu de l'opération est de l'oxalate de potasse. Pour préparer ce produit, on introduit l'éther oxalique dans une cornue tubulée à laquelle on adapte un récipient; on chauffe légèrement l'éther oxalique, soit à la lampe, soit au moyen de quelques charbons, puis on y projette successivement des globules de potassium ou de sodium, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de gaz; dès que ce terme est atteint, on chauffe plus fortement pour distiller le produit qui vient se condenser dans le récipient; on le lave à l'eau, on le fait digérer sur du chlorure de calcium, puis on le distille.

Ainsi préparé, l'éther carbonique est un liquide incolore très-mobile, d'une odeur douce et aromatique. Sa densité est de 0,965; la densité de sa vapeur est égale à 4,1. Il bout à 126 degrés. Une dissolution aqueuse ou alcoolique de potasse ne l'altère que faiblement à froid; à chaud, la décomposition est rapide. On obtient un carbonate, et il se dégage de l'alcool. Une dissolution aqueuse d'ammoniaque attaque rapidement l'éther carbonique, de l'alcool se régénère, et si l'on soumet la liqueur à l'évaporation, il se sépare bientôt une belle matière cristallisée, facilement soluble dans l'alcool et l'éther, à laquelle on donne le nom d'*uréthane*, et qui ne serait autre chose qu'un *éther carbamique*. La composition de ce produit est exprimée par la formule

$$C^6 H^7 Az O^4 = C^2 H^2 Az O^3, C^4 H^5 O.$$

La formation de l'éther carbamique s'explique facilement au moyen de l'équation

$$2(CO^2, C^4H^5O) + AzH^3 = C^4H^6O^2 + C^6H^7AzO^4.$$

Le chlore agit sur l'éther carbonique de la même manière que sur l'éther oxalique. A la lumière diffuse, il enlève seulement 2 molécules d'hydrogène, et donne naissance à de l'éther carbonique bichloré. A la lumière solaire, le chlore enlève la totalité de l'hydrogène et donne naissance à de l'éther carbonique perchloré.

La composition de l'éther carbonique est représentée par la formule

$$C^5H^5O^4 = CO^2, C^4H^5O = 2 \text{ vol. vap.}$$

AZOTITE D'ÉTHYLE (ÉTHER AZOTEUX).

§ 1038. Ce composé, découvert par Kunckel en 1681, se forme par l'action de l'acide azoteux ou de l'acide azotique sur l'alcool.

Le meilleur procédé pour l'obtenir consiste à faire passer un courant de gaz nitreux dans de l'alcool du commerce, en condensant le produit dans un récipient convenablement refroidi. On agite le produit avec son volume d'eau, et, après l'avoir décanté, on le rectifie sur du chlorure de calcium.

A l'état de pureté, c'est un liquide jaune pâle, d'une odeur de pomme de reinette fort agréable et tout à fait caractéristique. Sa densité est de 0,947 à 15 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 2,627. Il bout à 17 degrés. Il produit un froid considérable par son évaporation, si bien que lorsqu'on le verse sur de l'eau et qu'on souffle légèrement dessus, il en détermine aussitôt la solidification. Il exige environ 50 parties d'eau pour se dissoudre. Il se dissout en toutes proportions dans l'esprit-de-bois, l'alcool et l'éther.

L'éther azoteux se décompose spontanément à la longue; cette décomposition est rapide en présence de l'eau; il se forme dans cette circonstance une grande quantité d'acide malique.

Lorsqu'on fait passer l'éther azoteux à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se décompose en produisant de l'eau, du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque, une matière huileuse et du gaz, qui consiste en azote, bioxyde d'azote, oxyde de car-

bone et hydrogène carboné; il se dépose, en outre, une petite quantité de charbon.

Suivant M. Kuhlmann, ses vapeurs, chauffées à 400 degrés, en présence de l'éponge de platine, donnent du bioxyde d'azote. A une température plus élevée, on obtient du gaz des marais, de l'oxyde de carbone, de l'acide cyanhydrique, de l'ammoniaque et du charbon.

Le sulfhydrate d'ammoniaque le décompose énergiquement; il se produit de l'eau, de l'ammoniaque et de l'alcool; du soufre se dépose. La réaction s'explique au moyen de l'équation

$$(AzO^3, C^4A^5O) + 6SH = C^4H^6O^2 + 2HO + AzH^3 + 6S.$$

La composition de l'éther azoteux est représentée par la formule

$$AzO^3, C^4H^5O.$$

NITRATE D'ÉTHYLE (ÉTHER NITRIQUE).

§ 1039. Ce composé s'obtient en soumettant à l'action d'une douce chaleur un mélange de 1 volume d'acide azotique concentré et de 2 volumes d'alcool auxquels on ajoute une petite quantité d'azotate d'urée pour éviter la production des vapeurs nitreuses. On purifie le produit distillé en le lavant avec une dissolution légèrement alcaline, le faisant digérer sur du chlorure de calcium et le rectifiant ensuite.

Le nitrate d'éthyle possède une odeur douce et suave; sa saveur fortement sucrée laisse un arrière-goût d'amertume : sa densité est de 1,112 à 17 degrés. Il bout à 85 degrés; sa vapeur brûle avec une flamme blanche. Lorsqu'on le chauffe à une température un peu supérieure à son point d'ébullition, il détone avec violence.

Une dissolution aqueuse de potasse, même concentrée, n'exerce aucune action sur l'azotate d'éthyle; une dissolution alcoolique l'altère rapidement, il se sépare bientôt de cristaux de nitre.

Lorsqu'on le dissout dans de l'alcool ammoniacal et qu'on dirige dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique en chauffant légèrement, il se dépose du soufre, et l'on obtient de l'ammoniaque et du mercaptan, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$C^4H^5AzO^6 + 10SH = 8S + 6HO + AzH^3 + C^4H^6S^2.$$

CYANATE D'ÉTHYLE (ÉTHER CYANIQUE).

§ **1040.** Ce composé s'obtient en distillant, au bain d'huile, un mélange intime de 2 parties de sulfovinate de potasse et de 1 partie de cyanate de potasse soigneusement desséchés.

A une température d'environ 180 degrés, les deux sels commencent à réagir, ils entrent en fusion et émettent des vapeurs blanches qui se dégagent tumultueusement et qu'on peut condenser dans des récipients bien refroidis.

Pour que cette opération réussisse, il est essentiel d'employer le cyanate de potasse immédiatement après sa préparation.

Quand il ne passe plus rien dans le récipient, on introduit le liquide distillé dans une cornue, puis on le rectifie en arrêtant l'opération, lorsqu'un thermomètre plongé dans le liquide indique environ 100 degrés. Le résidu de la cornue se prend en masse par le refroidissement : c'est de l'éther cyanurique. Pour avoir l'éther cyanique entièrement pur, il est nécessaire de le rectifier une seconde fois, et de ne recueillir que ce qui passe à 60 degrés.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore et très-mobile. Sa densité est de 0,898. La densité de sa vapeur est égale à 2,475; il bout à 60 degrés. Ses vapeurs sont extrêmement irritantes; même délayées dans une grande quantité d'air, elles excitent le larmoiement à un haut degré, et déterminent une toux violente accompagnée d'un véritable accès de suffocation.

L'ammoniaque aqueuse dissout instantanément l'éther cyanique avec dégagement de chaleur. La réaction est analogue à celle que produit cette base avec l'acide cyanique. Au lieu d'urée, c'est de l'éthylurée qui prend naissance en cette circonstance. La réaction s'explique au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^2AzO, C^4H^5O}_{\text{Éther cyanique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^6H^8Az^2O^2}_{\text{Éthylurée.}}.$$

Au contact de l'eau, l'éther cyanique se dédouble instantanément. Il se produit un abondant dégagement d'acide carbonique, et l'on obtient de la diéthylurée qui reste en dissolution dans le liquide. La réaction s'explique au moyen de l'équation

$$2(\underbrace{C^6H^5AzO^2}_{\text{Éther cyanique}}) + 2HO = \underbrace{C^{10}H^{12}Az^2O^2}_{\text{Diéthylurée.}} + 2CO^2.$$

Lorsqu'on expose à la chaleur du bain-marie un mélange de volumes sensiblement égaux d'éther cyanique et d'alcool absolu renfermé dans un tube scellé à la lampe, les deux liquides ne tardent pas à réagir. Il se forme, dans ce contact, un liquide bouillant vers 175 degrés, doué d'une odeur aromatique analogue à celle de l'éther carbonique. La composition de ce produit est représentée par la formule

$$C^{10}H^{11}AzO^4 = C^6 \left\{ \begin{matrix} H^6 \\ C^4H^5 \end{matrix} \right\} AzO^4.$$

C'est de l'*éthyluréthane,* qui ne diffère de l'uréthane qu'en ce que 1 équivalent d'hydrogène s'y trouve remplacé par 1 équivalent d'éthyle.

L'éther ordinaire n'agit que très-difficilement sur l'éther cyanique. Il se forme une petite quantité d'un produit représenté par la formule

$$C^{14}H^{15}AzO^4 = C^6 \left\{ \begin{matrix} H^5 \\ C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix} \right\} AzO^4,$$

qui serait la *diéthyluréthane.*

Les dissolutions alcalines exercent sur l'éther cyanique une action très-remarquable et comparable à celle que ces alcalis exercent sur l'acide cyanique; tandis qu'avec ce dernier on obtient un carbonate et de l'ammoniaque, avec l'éther cyanique on obtient un carbonate et de l'éthyliaque, composé qui ne diffère de l'ammoniaque qu'en ce que 1 équivalent d'hydrogène de ce composé se trouve remplacé par 1 équivalent de carbure d'hydrogène C^4H^5. C'est ce qu'expriment, du reste, les deux équations suivantes :

$$\underbrace{C^2HAzO^2}_{\text{Ac. cyanique.}} + 2(KO, HO) = 2(CO^2, KO) + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaq.}}.$$

$$\underbrace{C^6H^5AzO^2}_{\text{Éther cyanique.}} + 2(KO, HO) = 2(CO^2, KO) + \underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Éthyliaque.}}.$$

La composition de l'éther cyanique est exprimée par la formule

$$C^6H^5AzO^2 = C^2AzO, C^4H^5O.$$

CYANURATE D'ÉTHYLE (ÉTHER CYANURIQUE).

§ 1041. Nous avons vu précédemment que le résidu de la préparation de l'éther cyanique se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline : ce produit est de l'éther cyanurique brut. En redissolvant ces cristaux dans l'alcool bouillant, et leur faisant subir plusieurs cristallisations, on obtient un produit parfaitement pur.

L'éther cyanurique se présente sous la forme de prismes incolores qui sont quelquefois très-volumineux ; il fond à 95 degrés et bout à 253 ; il est parfaitement neutre. L'alcool le dissout facilement, surtout lorsqu'il est concentré. L'ammoniaque n'exerce aucune action sur lui. Une dissolution très-concentrée de potasse le dédouble en carbonate et éthyliaque.

La composition de l'éther cyanurique est représentée par la formule

$$C^{18}H^{15}Az^3O^6 = C^6Az^3O^3, 3C^4H^5O.$$

Il existe, comme on le voit, entre l'éther cyanique et l'éther cyanurique, les mêmes relations qu'entre l'acide cyanique et l'acide cyanurique, la molécule du second étant triple de celle du premier.

SULFITE D'ÉTHYLE (ÉTHER SULFUREUX).

§ 1042. Ce composé se forme par la réaction du protochlorure de soufre sur l'alcool absolu : on n'a pu, jusqu'à présent, l'obtenir d'une manière directe en faisant réagir l'acide sulfureux sur l'alcool.

Cet éther est liquide, incolore, très-limpide ; son odeur rappelle celle de la menthe : il bout à 160 degrés. Sa densité est de 1,106 à zéro degré. Il brûle avec une flamme bleuâtre, l'air humide le décompose. L'action du chlore sur l'éther sulfureux est très-vive ; on obtient des cristaux de sesquichlorure de carbone, en même temps qu'il se forme un mélange d'acide chlorosulfurique et d'aldéhyde perchlorée. La composition de ce produit est représentée par la formule

$$SO^2, C^4H^5O.$$

SULFATE D'ÉTHYLE (ÉTHER SULFURIQUE).

§ 1043. Ce composé s'obtient, suivant M. Wetherill, en faisant réagir l'acide sulfurique anhydre sur l'éther ordinaire.

C'est un liquide incolore, d'une consistance oléagineuse, d'une saveur âcre et brûlante, dont l'odeur est analogue à celle de la menthe, et dont la densité est de 1,120. Il se décompose entre 130 et 140 degrés, en donnant du gaz sulfureux, de l'alcool et du gaz oléfiant.

L'eau le décompose et donne une liqueur fortement acide, qui consiste en un mélange d'acide méthionique, d'acide iséthionique et d'acide sulfovinique.

La composition de l'éther sulfurique est exprimée par la formule

$$SO^3, C^4H^5O.$$

PHOSPHATES D'ÉTHYLE.

§ 1044. Lorsqu'on chauffe de l'alcool avec de l'acide phosphorique sirupeux, il se produit un acide vinique susceptible de former avec les bases des composés cristallisables. On le désigne sous le nom d'*acide phosphovinique*.

Ce même produit s'obtient en agitant de l'acide phosphorique sirupeux avec de l'éther rectifié.

C'est un liquide incolore, épais, d'une saveur très-acide, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'eau.

Ce produit est très-stable; on peut chauffer en effet sa solution jusqu'à l'ébullition sans qu'elle se décompose.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^4H^7PhO^8 = PhO^5 \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5O, \\ HO, \\ HO. \end{array} \right.$$

Si l'on remplace l'acide phosphorique sirupeux par l'acide phosphorique anhydre, on obtient l'acide diéthylphosphorique dont la composition est représentée par la formule

$$C^8H^{11}PhO^8 = PhO^5 \left\{ \begin{array}{l} C^4H^5O, \\ C^4H^5O, \\ HO. \end{array} \right.$$

En chauffant à 190 degrés le diéthylphosphate de potasse, il distille une huile incolore, d'une saveur nauséabonde, neutre aux réactifs colorés, bouillant vers 110 degrés. C'est l'éther phosphorique neutre, ou le phosphate triéthylique.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{15}PhO^{8} = PhO^{5}\left\{\begin{array}{l} C^{4}H^{5}O, \\ C^{4}H^{5}O, \\ C^{4}H^{5}O. \end{array}\right.$$

BORATES D'ÉTHYLE (ÉTHERS BORIQUES).

§ 1045. Il existe plusieurs combinaisons d'acide borique et d'éther. L'une correspond à l'acide borique cristallisé

$$BoO^{3}, 3HO.$$

La seconde est un biborate correspondant à l'hydrate

$$2BoO^{3}, HO.$$

La première s'obtient en faisant passer un courant de chlorure de bore à travers de l'alcool anhydre; le gaz est vivement absorbé, la liqueur s'échauffe considérablement et se sépare bientôt en deux couches. La supérieure est de l'éther borique impur, l'autre est une dissolution d'acide chlorhydrique dans l'alcool. Par une rectification conduite avec soin, on obtient l'éther borique à l'état de pureté.

C'est un liquide incolore et très-mobile, d'une odeur agréable. Sa saveur est chaude et amère. Sa densité est de 0,885. La densité de sa vapeur est de 5,14. Il bout à 119 degrés.

L'eau le dissout facilement et le décompose bientôt en alcool et acide borique. L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

La composition de cet éther est représentée par la formule

$$BoO^{3}, 3C^{4}H^{5}O.$$

Lorsqu'on mêle des poids égaux d'alcool anhydre et d'acide borique fondu réduit en poudre fine, il se dégage beaucoup de chaleur. Si, après avoir chassé l'excès d'alcool par une distillation ménagée, on traite le résidu par l'éther anhydre et qu'on chauffe la dissolution éthérée décantée, progressivement jusqu'à

200 degrés, on obtient finalement un résidu visqueux qui se solidifie par le refroidissement. Ce produit, qui possède une légère odeur éthérée et une saveur mordicante, se décompose lorsqu'on le distille en donnant des vapeurs aqueuses et alcooliques, du gaz oléfiant pur et de l'acide borique fondu sans dépôt de charbon. Cet éther peut donc servir avec avantage à la préparation du gaz oléfiant parfaitement pur.

Sa composition est représentée par la formule

$$2\,BoO^3,\ C^4H^5O$$

et correspond, comme on le voit, à celle du borax anhydre

$$2\,BoO^3,\ NaO.$$

SILICATES D'ÉTHYLE (ÉTHERS SILICIQUES).

§ 1046. L'acide silicique donne naissance à différents éthers qui s'obtiennent par l'action réciproque du chlorure de silicium et de l'alcool absolu.

Quand on verse peu à peu de l'alcool absolu dans du chlorure de silicium, une action très-vive se manifeste, accompagnée d'un dégagement abondant de gaz chlorhydrique et d'un abaissement de température.

Lorsque le poids de l'alcool ajouté est sensiblement égal à celui du chlorure de silicium, la température s'élève. Si l'on introduit ce mélange dans une cornue de verre au col de laquelle on adapte un thermomètre et qu'on chauffe légèrement, il se dégage d'abord du gaz chlorhydrique en abondance, et l'on observe que la presque totalité du liquide distille entre 160 et 180 degrés. Une nouvelle rectification fournit un produit parfaitement pur, bouillant à 166 degrés.

Ce produit est un liquide incolore, limpide, d'une odeur éthérée agréable, d'une saveur forte et poivrée. Sa densité est de 0,933 à plus de 20 degrés. L'eau le décompose en alcool et acide silicique.

Exposé au contact de l'air humide, l'éther silicique finit par se transformer en une masse solide transparente, molle d'abord, mais qui durcit assez, au bout d'un certain temps, pour rayer le verre. C'est un hydrate d'acide silicique.

La composition de l'éther silicique obtenue par la méthode pré-

cédente est exprimée par la formule

$$SiO^3, 3C^4H^5O.$$

Lorsqu'on remplace l'alcool absolu par l'alcool du commerce dans la préparation précédente, on obtient un liquide incolore d'une densité de 1,079, d'une odeur et d'une saveur faibles. Ce produit, qui bout à 350 degrés, se décompose très-lentement au contact de l'eau; c'est encore un éther silicique, qui renferme la silice et l'éther dans des proportions différentes du précédent. Sa composition est exprimée par la formule

$$2Si, O^3, 3C^4H^5O.$$

Lorsqu'on ajoute une petite quantité d'alcool aqueux à l'éther précédent, puis qu'on soumet le mélange à la distillation, on obtient un produit visqueux qui se solidifie d'une manière complète par le refroidissement en une masse transparente de couleur ambrée. Ce produit constitue un nouvel éther silicique dont la composition est représentée par la formule

$$4SiO^3, 3C^4H^5O.$$

Cet éther est inaltérable à l'air; il se ramollit à peine à 100 degrés. Une température élevée le décompose en silice et en éther sesquibasique qui distille.

FORMIATE D'ÉTHYLE (ÉTHER FORMIQUE).

§ 1047. Ce composé, découvert en 1777 par Afzelius, s'obtient en distillant un mélange de 7 parties de formiate de soude desséché, 10 parties d'acide sulfurique du commerce et 9 parties d'alcool à 90 degrés. On agite avec de l'eau distillée le produit qui s'est condensé dans le récipient, puis on le rectifie sur du chlorure de calcium.

Cet éther se forme en quantité considérable dans la préparation du fulminate de mercure.

L'éther formique est un liquide incolore très-mobile, d'une odeur éthérée, douce et pénétrante. Sa densité est de 0,915 à 18 degrés; il bout à 54 degrés environ. L'eau en dissout environ le dixième de son poids; l'alcool et l'éther le dissolvent en toute proportion.

Les alcalis le décomposent de même que l'éther acétique en régénérant de l'alcool et de l'acide formique.

Le chlore agit sur ce composé comme sur l'éther acétique, et donne une série de produits dérivés par substitution.

La composition de l'éther formique est exprimée par la formule

$$C^6 H^6 O^4 = C^2 HO^3, C^4 H^5 O = 4 \text{ vol. vap.}$$

Or nous verrons dans la prochaine leçon que telle est la composition de l'acétate de méthyle : ces deux corps renferment en effet les mêmes éléments unis dans les mêmes proportions; ils présentent en outre le même groupement mécanique. Leur point d'ébullition se confond presque, ainsi que leur densité; néanmoins ils présentent d'énormes différences que nous révèle l'action des alcalis, le premier se transformant sous cette influence en acide formique et alcool, tandis que le second se change en acide acétique et en esprit-de-bois. C'est là l'un des plus curieux exemples d'isomérie que nous connaissons et qui nous prouve de la manière la plus incontestable l'influence que le groupement des molécules apporte dans les propriétés des corps.

ACÉTATE D'ÉTHYLE (ÉTHER ACÉTIQUE).

§ 1048. Cet éther, découvert en 1759 par le comte de Lauraguais, s'obtient en soumettant à la distillation un mélange de 6 parties d'alcool très-concentré, de 4 parties d'acide acétique cristallisable et de 1 partie d'acide sulfurique. Ce mélange est introduit dans une cornue au col de laquelle on adapte un récipient bitubulé qu'on refroidit par des affusions d'eau froide. Lorsqu'on a recueilli dans le récipient une quantité de liquide sensiblement égale à celle de l'alcool employé, on arrête l'opération. On lave alors l'éther avec de l'eau pour le débarrasser de l'alcool qu'il entraîne toujours en proportion assez notable; on le fait digérer ensuite sur du chlorure de calcium, puis on le rectifie.

On peut dans cette préparation remplacer l'acide acétique libre par un acétate. A cet effet, on introduit dans une cornue 100 parties d'acétate de soude, 15 parties d'acide sulfurique et 6 parties d'alcool à 90 degrés. Le produit distillé est mêlé avec de la chaux qui sature l'acide libre, puis rectifié au bain-marie sur du chlorure de calcium.

L'éther acétique est un liquide incolore, d'une odeur douce et éthérée. Il brûle avec une flamme jaunâtre. Sa densité à 15 degrés est de 0,89. La densité de sa vapeur est égale à 3,067. Il bout à 74 degrés. L'eau en dissout environ $\frac{1}{7}$ de son volume; l'alcool, l'esprit-de-bois et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Les dissolutions de potasse et de soude caustique le transforment rapidement, à l'ébullition, en alcool et en acide acétique. L'ammoniaque le convertit rapidement en alcool et en *acétamide*.

Le chlore l'attaque lentement à la lumière diffuse et donne une série de produits dérivés par substitution, dont le dernier terme, entièrement exempt d'hydrogène, a reçu le nom d'*acide acétique perchloré*. La composition de l'éther acétique est représentée par la formule

$$C^8H^8O^4 = C^4H^3O^3C^4H^5O = 4 \text{ vol. vap.}$$

BUTYRATE D'ÉTHYLE (ÉTHER BUTYRIQUE).

§ 1049. Cet éther s'obtient avec la plus grande facilité en faisant bouillir pendant quelques minutes un mélange d'alcool, d'acide butyrique et d'acide sulfurique; on obtient de la sorte un liquide très-mobile qu'on purifie en le lavant avec un lait de chaux, le faisant digérer sur du chlorure de calcium, et le rectifiant ensuite.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore très-mobile, doué d'une odeur éthérée et agréable qui rappelle celle de l'ananas; sa saveur est douceâtre. Sa densité est de 0,902 à 0 degré. La densité de sa vapeur est de 4,04. Il bout à 119 degrés. Peu soluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. On l'emploie pour bonifier les eaux-de-vie.

Les dissolutions alcalines décomposent rapidement l'éther butyrique à la température de l'ébullition, en régénérant de l'alcool et de l'acide butyrique. Agité dans un flacon avec une dissolution aqueuse d'ammoniaque, il ne tarde pas à disparaître en donnant naissance à de l'alcool et à de la *butyramide*, qu'on obtient sous la forme de belles paillettes cristallines par l'évaporation de la liqueur.

La composition de l'éther butyrique est représentée par la formule

$$C^{12}H^{12}O^4 = C^8H^7O^3, C^4H^5O = 4 \text{ vol. vap.}$$

§ 1050. Si l'on dissout dans l'alcool concentré les différents acides homologues de l'acide acétique, tels que les acides valérique, caproïque, caprylique, margarique, etc., puis qu'on fasse passer à travers ces dissolutions un courant de gaz chlorhydrique sec, il ne tarde pas à se séparer une couche huileuse qui vient nager à la surface de la liqueur. Celle-ci, lavée avec une dissolution alcaline, séchée sur du chlorure de calcium, puis soumise à la rectification, représente l'éther de l'acide dissous dans l'alcool. On obtient de la sorte une série de composés, qu'on peut formuler de la manière suivante :

Ether valérianique...	$C^{14}H^{14}O^{4} = C^{10}H^{9}O^{3}, C^{4}H^{5}O$	4 vol. vap.
Éther caproïque.....	$C^{16}H^{16}O^{4} = C^{12}H^{11}O^{3}, C^{4}H^{5}O$	»
Éther énanthylique..	$C^{18}H^{18}O^{4} = C^{14}H^{13}O^{3}, C^{4}H^{5}O$	»
Éther caprylique....	$C^{20}H^{20}O^{4} = C^{16}H^{15}O^{3}, C^{4}H^{5}O$	»
Éther pélagonique...	$C^{22}H^{22}O^{4} = C^{18}H^{17}O^{3}, C^{4}H^{5}O$	»
Éther caprique......	$C^{24}H^{24}O^{4} = C^{20}H^{19}O^{3}, C^{4}H^{3}O$	»
....	....	....
Éther éthalique.....	$C^{36}H^{36}O^{4} = C^{32}H^{31}O^{3}, C^{5}H^{5}O$	»
Éther margarique....	$C^{38}H^{38}O^{4} = C^{34}H^{33}O^{3}, C^{4}H^{5}O$	»
Éther stéarique......	$C^{40}H^{40}O^{4} = C^{36}H^{35}O^{3}, C^{4}H^{5}O$	»

BENZOATE D'ÉTHYLE (ÉTHER BENZOIQUE).

§ 1051. Ce composé se prépare en faisant passer jusqu'à refus un courant de gaz chlorhydrique sec à travers une dissolution d'acide benzoïque dans l'alcool concentré. Si le courant gazeux est soutenu pendant un temps suffisant, l'éthérification de l'acide benzoïque est complète.

On peut également donner naissance à ce produit en faisant réagir le chlorure de benzoïle sur l'alcool absolu; de l'acide chlorhydrique prend naissance, et l'on obtient en même temps de l'éther benzoïque qu'on peut précipiter, en ajoutant au liquide alcoolique un excès d'eau. Dans ce cas comme dans le précédent, après avoir lavé le liquide huileux à l'eau pure, on le sèche sur du chlorure de calcium, puis on le distille; on l'obtient ainsi parfaitement pur. Ce même éther benzoïque paraît se former également, suivant M. Deville, dans la distillation sèche de la résine de benjoin et de la résine de Tolu.

A l'état de pureté, le benzoate d'éthyle est un liquide incolore doué d'une odeur aromatique fort agréable. Sa densité est de 1,054 à 10 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 4,07. Il bout à 209 degrés. Insoluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

La potasse le convertit en alcool et acide benzoïque. La chaux potassée le change à 200 degrés en un mélange d'acide benzoïque et d'acide acétique.

L'ammoniaque sèche dissoute dans l'eau ou dans l'alcool le convertit à la longue en alcool et en *benzamide*. La composition de l'éther benzoïque est représentée par la formule

$$C^{18}H^{10}O^{4} = C^{14}H^{5}O^{3},\ C^{4}H^{5}O = 4 \text{ vol. vap.}$$

SALICYLATE D'ETHYLE (ÉTHER SALICYLIQUE).

§ 1052. Ce composé s'obtient en soumettant à la distillation un mélange de 2 parties d'alcool absolu, 1 ½ partie d'acide salicylique cristallisé et 1 partie d'acide sulfurique au maximum de concentration. Le produit condensé dans le récipient est lavé avec de l'eau légèrement ammoniacale, séché sur du chlorure de calcium et rectifié.

On peut le préparer plus commodément en faisant réagir le chlorure de salicyle sur l'alcool absolu.

Le salicylate d'éthyle est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique agréable; plus pesant que l'eau, il se dissout en faible proportion dans ce liquide. Avec la potasse et la soude, il forme des produits cristallisés qui sont de véritables combinaisons; il se comporte de la même manière avec la baryte et la chaux. Distillé avec un excès de ces bases anhydres, il se convertit en acide carbonique et en phénate d'éthyle, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^{5}O^{4} \\ C^{4}H^{5} \end{matrix}\right\} O^{2} + 2\,BaO = 2\,(CO^{2},\ BaO) + \left.\begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \end{matrix}\right\} O^{2}.$$

Le chlore et le brome l'attaquent énergiquement en donnant de beaux produits cristallisés dérivés par substitution.

L'acide azotique fumant le convertit en nitrosalicylate d'éthyle. Bouilli avec un excès d'acide azotique, il se transforme en acide picrique.

L'ammoniaque aqueuse le dissout à la longue en le transformant en alcool et en salicylamide.

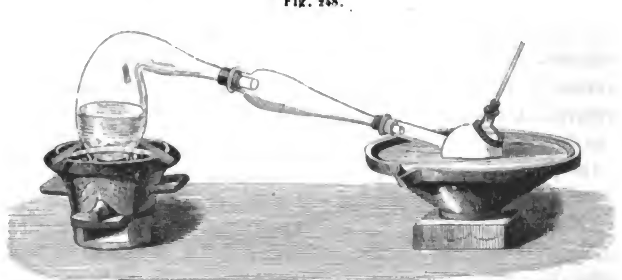
La composition du salicylate d'éthyle est représentée par la formule

$$C^{18}H^{10}O^{6} = 4 \text{ vol. vap.}$$

OXALATE D'ÉTHYLE (ÉTHER OXALIQUE).

§ 1053. Cet éther, dont on doit la découverte à M. Thenard, s'obtient par l'action réciproque de l'acide oxalique sec et de l'alcool absolu. On peut faciliter la production de cet éther en ajoutant au mélange une certaine quantité d'acide sulfurique concentré. Les proportions suivantes permettent d'obtenir ce produit en quantité notable. On introduit dans une cornue (*fig.* 248) 4 parties de

Fig. 248.



sel d'oseille et 4 parties d'alcool à 90 degrés centésimaux, puis on ajoute par petites portions 5 parties d'acide sulfurique concentré; on adapte au col de la cornue un récipient bitubulé, puis on procède à la distillation. Le liquide qu'on recueille dans le récipient est un mélange d'éther oxalique, d'éther ordinaire, d'alcool et d'une petite quantité d'eau; on le traite par l'eau, qui dissout l'alcool, et l'acide oxalique libre, qui peuvent se trouver entraînés; on le chauffe ensuite au bain-marie pour le débarrasser de l'éther qu'il contient, après quoi on le fait digérer sur du chlorure de calcium, puis on le rectifie en ne recueillant le produit que lorsqu'il atteint la température de 184 degrés.

L'éther oxalique est un liquide incolore très-mobile, doué d'une

odeur aromatique et plus pesant que l'eau. Sa densité est de 1,093. La densité de sa vapeur est de 5,078. Il bout à 184 degrés; peu soluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Sec, il se conserve indéfiniment. Mêlé à l'eau, il se décompose graduellement en alcool et acide oxalique. On peut, au moyen de cette décomposition lente, obtenir des cristaux d'acide oxalique volumineux et parfaitement définis.

Les dissolutions alcalines bouillantes le décomposent rapidement en alcool et en acide oxalique. Une dissolution alcoolique de potasse, ajoutée à l'éther oxalique en quantité insuffisante pour saturer cet acide, donne naissance à de l'alcool et à de l'oxalovinate de potasse, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{2(C^2O^3,\ C^4H^5O)}_{\text{Ether oxalique.}} + KO = C^4H^6O^2 + \underbrace{2C^2O^3,\ C^4H^5O,\ KO.}_{\text{Oxalovinate de potasse.}}$$

Une dissolution aqueuse d'ammoniaque décompose rapidement l'éther oxalique; il se produit de l'alcool, et il se sépare de l'oxamide sous la forme d'une poussière blanche. Cette réaction peut se formuler au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^2O^3,\ C^4H^5O}_{\text{Ether oxalique.}} + AzH^3 = C^4H^6O^2 + \underbrace{C^2O^2AzH^2.}_{\text{Oxamide.}}$$

Si l'on fait arriver du gaz ammoniac sec dans de l'éther oxalique en évitant d'employer le gaz alcalin en excès, ou bien en faisant agir une dissolution alcoolique d'ammoniaque sur une dissolution alcoolique d'éther oxalique, en évitant pareillement d'employer un excès d'ammoniaque, on obtient par l'évaporation une belle substance cristallisée, qui a reçu de M. Dumas, à qui l'on en doit la découverte, le nom d'*oxaméthane*. C'est un éther formé par un acide amidé, auquel on a donné le nom d'*acide oxamique*.

La composition de l'oxaméthane est représentée par la formule

$$C^8H^7AzO^6 = \underbrace{C^4H^2AzO^5,\ C^4H^5O.}_{\text{Ether oxamique.}}$$

Le chlore donne par sa réaction sur l'éther oxalique des produits de substitution qui varient suivant qu'on opère à la lumière diffuse ou à la lumière solaire; dans le premier cas on obtient

un produit dont la composition est représentée par la formule

$$C^6H^3Cl^2O^4 = C^2O^3,\ C^4H^3Cl^2O.$$

Dans le second on obtient

$$C^6Cl^5O^4 = C^2O^3,\ C^4Cl^5O.$$

Ce dernier produit, qui ne diffère de l'éther oxalique qu'en ce que la totalité de l'hydrogène s'y trouve remplacée par une quantité équivalente de chlore, a reçu le nom d'*éther perchloroxalique.* Cet éther perchloré, dans son contact avec une dissolution alcoolique d'ammoniaque, se comporte comme l'éther oxalique lui-même et donne naissance à un produit cristallisé qu'on désigne sous le nom de *chloroxaméthane,* et qui n'est autre chose qu'un éther oxamique perchloré dont la composition est exprimée par la formule

$$C^8H^2Cl^5AzO^6 = C^4H^2AzO^5,\ C^4Cl^5O.$$

La composition de l'éther oxalique est représentée par la formule

$$C^6H^5O^4 = C^2O^3,\ C^4H^5O = 2 \text{ vol. vap.}$$

SUCCINATE D'ÉTHYLE (ÉTHER SUCCINIQUE).

§ 1054. Ce composé se prépare en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide succinique. On obtient une huile ambrée qu'on purifie par des lavages, une digestion sur du chlorure de calcium et la rectification.

Le succinate d'éthyle est une huile limpide, incolore, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et brûlant avec une flamme jaune. Il bout à 214 degrés, sa densité est de 1,036. La densité de sa vapeur est égale à 6,22.

La potasse le décompose à la température de l'ébullition, en produisant de l'alcool et du succinate de potasse.

Lorsqu'on chauffe le succinate d'éthyle avec le potassium ou le sodium, il se dégage de l'hydrogène et l'on obtient par le refroidissement de la liqueur une matière visqueuse de couleur jaune. En traitant ce produit par l'eau bouillante, on obtient une liqueur jaune surnagée par une couche huileuse qui ne tarde pas à se concréter. Ce produit, redissous dans l'alcool bouillant, se sépare par le refroidissement sous la forme d'une matière blanche, cris-

talline, d'un aspect velouté. Cette substance, traitée par la potasse, se comporte à la manière de l'éther succinique en régénérant de l'alcool et de l'acide succinique.

Sa composition est représentée par la formule

$$C^{12}H^{8}O^{6} = C^{8}H^{3}(C^{4}H^{5})O^{6},$$

ce qui ferait de ce produit un dérivé de l'acide succinique anhydre, dans lequel 1 équivalent d'hydrogène serait remplacé par 1 équivalent d'éthyle. Le chlore agit sur l'éther succinique surtout sous l'influence de la radiation solaire; l'action étant épuisée, on obtient un produit qui ne diffère de l'éther succinique qu'en ce que la totalité de son hydrogène se trouve remplacée par une proportion équivalente de chlore.

La composition de succinate d'éthyle est représentée par la formule

$$C^{16}H^{14}O^{8} = 2 \text{ vol. vap.}$$

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LES ÉTHERS SIMPLES ET COMPOSÉS.

§ 1055. Les chimistes s'étaient divisés d'opinion, il y a vingt-cinq ans environ, relativement à la constitution de l'alcool. Les uns, à la tête desquels il faut placer M. Chevreul, regardant le gaz oléfiant comme le radical des combinaisons éthérées, avaient été conduits à considérer l'alcool comme un bihydrate d'hydrogène bicarboné; les autres, admettant dans ces composés, avec M. Liebig, l'existence d'un oxyde particulier correspondant à l'oxyde de potassium, regardaient l'alcool comme un monohydrate de cet oxyde analogue à l'hydrate de potasse. Or l'alcool pouvant s'obtenir de toutes pièces en unissant à l'eau soit l'éther, soit le gaz oléfiant, à quelle hypothèse nous arrêterons-nous? Nous n'admettrons pas à l'égard de ce corps une de ces constitutions plutôt que l'autre, plusieurs réactions pouvant concourir à produire le même composé sans qu'il soit nécessaire de conclure que ce composé soit formé de l'union des produits qui lui ont donné naissance. Nous considérerons simplement l'alcool comme une molécule type analogue à l'eau, susceptible de fournir par son contact avec les réactifs un grand nombre de dérivés importants.

L'éther simple se comporte-t-il maintenant comme une véritable base? Les éthers composés doivent-ils être assimilés à de véritables

sels analogues aux combinaisons formées par l'ammoniaque? C'est ce qu'on ne saurait admettre, bien que cette théorie fort séduisante ait reçu la sanction des chimistes les plus éminents. Soit que l'on considère le gaz oléfiant, soit que l'on considère l'éthyle comme les radicaux des éthers, on peut formuler ces différents composés à la manière des dérivés de l'ammoniaque. En effet, supposons qu'on admette C^4H^4 analogue à AzH^3 ou C^4H^5 analogue à AzH^4, on a

C^4H^4, HO,	gaz oléfiant hydraté analogue à		AzH^3, HO,
C^4H^4, HS,		»	AzH^3HS,
C^4H^4, HCl,		»	AzH^3, HCl,
$(C^4H^4, HO), C^2O^3$,		»	$(AzH^3, HO) C^2O^3$,
$(C^4H^4, HO), C^4H^3O^3$,		»	$(AzH^3, HO), C^4H^3O^3$,
$(C^4H^4, HO) 2SO^3, HO$,		»	$(AzH^3, HO) 2SO^3, HO$,

. . . .

ou

C^4H^5O	oxyde d'éthyle analogue à		AzH^4O,
C^4H^5S		»	AzH^4S,
C^4H^5Cl		»	AzH^4Cl,
C^4H^5O, C^2O^3		»	AzH^4O, C^2O^3,
$C^4H^5O, C^4H^3O^3$		»	$AzH^4O, C^4H^3O^3$,
$C^4H^5O, 2SO^3, HO$		»	$AzH^4O, 2SO^3, HO$.

. . . .

Mais si telle était la constitution de ces produits, ils devraient, comme les sels ammoniacaux, obéir aux lois de la double décomposition : ce que l'expérience ne vient vérifier en aucune façon.

En effet, l'éther chlorhydrique, c'est-à-dire le correspondant du chlorhydrate d'ammoniaque ou du chlorure d'ammonium, ne précipite pas, à la manière de ce dernier, une dissolution d'azotate d'argent, et l'éther oxalique qui correspond à l'oxalate d'ammoniaque ne produit, à la manière de ce sel, aucun trouble dans les sels de chaux. On avait d'abord objecté que l'insolubilité de ces éthers dans l'eau changeait complétement les conditions de l'expérience ; néanmoins, on ne saurait comprendre comment au contact des deux liquides il ne se produit aucune décomposition. Au reste, si l'on fait agir des dissolutions alcooliques d'éther chlorhydrique et d'azotate d'argent, d'éther oxalique et d'azotate de chaux, bien

que le contact ait lieu dans tous les points, il ne se produit aucune décomposition. Les éthers ne sont donc pas des composés qu'on puisse comparer aux sels de la chimie minérale. Pour faire disparaître ces anomalies, M. Regnault propose de considérer les éthers simples comme des produits dérivés d'un carbure d'hydrogène

$$C^4H^6 = 4 \text{ vol.}$$

par la substitution de 1 molécule d'oxygène, chlore, brome, iode, soufre, cyanogène, etc., à 1 molécule d'hydrogène. Les corps oxygène, chlore ou soufre, faisant partie intégrante de la molécule elle-même et ne constituant pas un oxyde, un chlorure ou un sulfure, ne peuvent évidemment réagir à la manière de ces derniers.

D'une autre part, M. Gerhardt considère les éthers composés comme des produits analogues aux amides, ne renfermant à la manière de ces dernières ni alcool ni acide, mais simplement les éléments de ces composés et susceptibles de les reproduire par la simple fixation de 2 molécules d'eau, résultat qu'on réalise facilement, soit en opérant avec l'eau seule sous une forte pression, soit en faisant intervenir les acides ou les bases. Dans ces deux hypothèses on pourrait formuler la formation des éthers simples et composés de la manière suivante :

$$C^4H^6 + 2Cl = ClH + \underbrace{C^4H^5Cl}_{\text{Éther chlorhydr.}},$$

$$C^4H^4O^4 + C^4H^6O^2 = 2HO + \underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Éther acétique}}.$$

CINQUANTE ET UNIÈME LEÇON.

ALCOOLS.

Étude des différents congénères de l'alcool vinique. — Esprit-de-bois, ou alcool méthylique et ses divers dérivés. — Alcool propylique. — Alcool butylique — Alcool amylique. — Alcool caprylique. — Éthal, ou alcool cétique. — Alcool cérylique. — Alcool melissique. — Considérations générales sur les alcools précédents. — Alcools d'un nouveau groupe. — Alcool acrylique et ses dérivés. — Quelques mots d'une troisième classe d'alcools auxquels se rattachent les acides benzoïque, cuminique, etc.

ESPRIT-DE-BOIS, OU ALCOOL MÉTHYLIQUE.

§ 1056. A côté de l'alcool, dont nous avons fait une étude détaillée dans les deux leçons qui précèdent, viennent se placer des corps qui présentent avec lui des analogies tout aussi manifestes que celles que nous avons constatées entre le chlore et le brome, le phosphore et l'arsenic, le potassium et le sodium. C'est en raison de ces analogies qu'on a désigné ces corps sous le nom d'*alcools*, et c'est pour faciliter leur étude et la rendre plus philosophique que nous en tracerons l'histoire immédiatement après celle de l'alcool vinique.

Le plus simple de ces composés, le plus important, celui qui forme la tête de cette curieuse série, se rencontre parmi les produits nombreux de la distillation du bois, et c'est pour rappeler tout à la fois son origine et sa ressemblance avec l'alcool qu'on l'a désigné sous le nom d'*esprit-de-bois* ou d'*alcool méthylique*. C'est par lui que nous commencerons l'histoire des homologues de l'alcool, à laquelle nous consacrerons cette séance tout entière.

§ 1057. Ce corps, entrevu par Taylor dans l'acide pyroligneux, n'est bien connu que depuis l'important travail de MM. Dumas et Peligot. Pour l'obtenir, on soumet à la distillation l'acide pyroligneux brut en ne recueillant que le premier cinquième. On distille

ensuite ce produit en mettant de côté le premier quart, qu'on soumet à de nouvelles distillations sur de la chaux vive.

Ainsi préparé, l'esprit-de-bois est très-impur : pour le séparer des matières étrangères qu'il renferme, on le fait digérer pendant quelque temps avec du chlorure de calcium, puis on distille de nouveau au bain-marie. L'esprit-de-bois reste en combinaison avec le chlorure de calcium, tandis que les matières étrangères passent à la distillation. Si l'on verse de l'eau sur ce résidu, l'esprit-de-bois se sépare; on peut l'obtenir anhydre en le soumettant à des rectifications ménagées, puis en le distillant une dernière fois sur de la chaux vive.

Néanmoins par cette méthode, quoique très-longue, on ne réussit jamais à le séparer entièrement d'une petite quantité d'huiles empyreumatiques dont le point d'ébullition est très-rapproché du sien. Pour y parvenir, il faut employer un procédé fort simple imaginé par M. Demondésir, qui consiste à agiter l'esprit-de-bois avec le quart ou le cinquième de son volume d'huile d'olive, cette dernière s'emparant des matières huileuses et ne dissolvant pas sensiblement d'esprit-de-bois.

Mais de tous les procédés dont on peut faire usage, celui qui fournit l'esprit-de-bois dans l'état de pureté le plus absolu, consiste à le transformer en éther oxalométhylique ou citrométhylique, substances qu'on peut faire cristalliser avec la plus grande facilité, puis à les décomposer par la potasse caustique.

§ 1058. A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, d'une odeur toute particulière, qui rappelle un peu celle de l'éther acétique. Il est complétement neutre aux papiers réactifs. Il bout à 66 degrés. Sa densité est égale à 0,978 à la température de 20 degrés; la densité de sa vapeur est égale à 1,120. Il se mêle en toute proportion à l'eau sans se troubler, n'est pas coloré à froid par l'acide sulfurique concentré, et ne forme pas de précipité noir avec les sels d'oxydule de mercure, phénomènes qu'il présente toujours lorsqu'il n'est pas entièrement pur. Il est très-inflammable et brûle avec une flamme bleue plus pâle que celle de l'alcool.

L'esprit-de-bois dissout une petite quantité de soufre et de phosphore. Il se mêle aisément avec l'alcool, l'éther et les huiles volatiles.

Il dissout la baryte caustique en grande quantité sans se colo-

rer, à la température de l'ébullition ; par le refroidissement il se sépare une combinaison cristallisée. Il dissout de même les hydrates de potasse et de soude ; ces dissolutions se colorent à l'air. Si l'on fait tomber de l'esprit-de-bois goutte à goutte sur de la chaux potassée chauffée entre 200 et 250 degrés, celui-ci se convertit tout entier en formiate en dégageant de l'hydrogène. Si l'on élève trop la température, il se produit en même temps de l'oxalate. Ces réactions s'expliquent facilement au moyen des équations suivantes :

$$C^2H^4O^2 + KO, HO = C^2HO^3, KO + 4H,$$
$$2(C^2H^4O^2) + 2KO, HO = 2(C^2O^3, KO) + 8H.$$

L'esprit-de-bois pur se conserve sans altération au contact de l'air ; en présence du noir de platine, il en absorbe rapidement l'oxygène à la manière de l'alcool et se change en acide formique. Cette transformation s'explique au moyen de l'équation

$$C^2H^4O^2 + 4O = C^2H^2O^4 + 2HO.$$

Cette opération s'exécute ainsi que nous l'avons dit § 1017 en parlant de la transformation de l'alcool en acide acétique.

Le chlore agit vivement sur l'esprit-de-bois ; il se forme des composés nombreux examinés par M. Bouis, qui paraissent se rattacher à l'acétone.

Distillé avec du chlorure de chaux, l'esprit-de-bois donne du chloroforme. Un mélange d'esprit-de-bois, de potasse et de brome ou d'iode fournit également à la distillation du bromoforme ou de l'iodoforme.

L'acide azotique, au maximum de concentration, réagit avec une grande énergie sur l'esprit-de-bois ; il se produit des vapeurs nitreuses, de l'acide formique et de l'azotate de méthyle.

L'acide sulfurique concentré s'échauffe fortement dans son contact avec l'esprit-de-bois. Si pour une partie de ce liquide on emploie 3 ou 4 parties d'acide sulfurique, il se dégage un produit gazeux, qui, par sa composition et ses propriétés, se rapproche de l'éther ordinaire ; c'est l'éther méthylique qui se produit, comme on voit, par une méthode toute semblable à celle qui sert à préparer l'éther vinique. Si pour 1 partie d'esprit-de-bois on emploie 8 à 10 parties d'acide sulfurique, on obtient un liquide huileux, pesant : c'est du sulfate de méthyle ; il se dégage en même temps des gaz

qui consistent en acide carbonique, acide sulfureux et oxyde de méthyle. Dans l'un ni l'autre de ces cas on ne voit apparaître l'hydrogène carboné C^2H^2, l'homologue du gaz oléfiant.

Enfin, l'acide sulfurique et l'esprit-de-bois sont-ils mêlés à froid, ils s'échauffent fortement par leur contact, et produisent un acide correspondant à l'acide sulfovinique dont la composition est représentée par la formule

$$2SO^3, C^2H^3O, HO,$$

et auquel, pour cette raison, on donne le nom d'*acide sulfométhylique*.

De nombreuses analyses exécutées sur l'esprit-de-bois conduisent pour la composition de ce produit à la formule

$$C^2H^4O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

OXYDE DE MÉTHYLE.

§ 1059. Ce composé s'obtient en chauffant l'esprit-de-bois, soit avec de l'acide sulfurique concentré, soit avec un excès d'acide borique anhydre.

C'est un gaz incolore, doué d'une odeur éthérée et d'une saveur poivrée, qu'un froid de moins 16 degrés ne liquéfie pas. L'eau en dissout environ trente-sept fois son volume à la température ordinaire, et en acquiert l'odeur et la saveur. L'alcool et l'éther en dissolvent une plus forte proportion. L'acide sulfurique concentré le dissout également en grande quantité; de l'eau ajoutée à ce mélange en sépare la majeure partie du gaz. L'acide sulfurique anhydre l'absorbe en abondance, s'y combine et donne naissance à du sulfate de méthyle.

L'analyse assigne à ce produit la composition

$$C^2H^3O = 2 \text{ vol.}$$

Ce gaz offre, avec l'alcool, un remarquable exemple d'isomérie. Si l'on double, en effet, la formule précédente, on obtient

$$C^4H^6O^2 = 4 \text{ vol.},$$

qui représente non-seulement la composition de l'alcool ordinaire, mais encore le même état de condensation; et cependant ces deux

corps sont bien loin de se ressembler par l'ensemble de leurs caractères. J'aurai l'occasion de vous signaler dans les leçons qui vont suivre des exemples d'isomérie plus curieux encore.

Le chlore agit vivement sur l'éther méthylique; les produits qui résultent de cette action varient suivant qu'on opère à la lumière diffuse ou qu'on fait intervenir la lumière solaire. On obtient ainsi

Point de départ......	C^2H^3O	$= 2$ vol.,
A la lumière diffuse...	C^2HCl^2O	$= 2$ vol.,
A la lumière solaire. .	C^2Cl^3O	$= 4$ vol.

Le produit final présente ce résultat remarquable, que l'éther méthylique en se perchlorurant se scinde de manière à occuper un volume double. Peut-être se produit-il dans cette circonstance un dédoublement semblable à celui qu'on observe lorsqu'on soumet l'éther ordinaire perchloré à l'action de la chaleur.

La formation de l'oxyde de méthyle par l'action réciproque de l'acide sulfurique et de l'esprit-de-bois s'explique de la même manière que la formation de l'éther ordinaire par l'action réciproque de l'acide sulfurique et de l'alcool. Nous n'aurions donc qu'à répéter ici la théorie que je vous ai exposée § 1021.

FLUORURE DE MÉTHYLE.

§ 1060. Lorsqu'on distille un mélange d'acide sulfurique, de fluorure de potassium et d'esprit-de-bois, on obtient un gaz incolore doué d'une odeur éthérée fort agréable, dont la densité est de 1,186. La composition de ce produit est représentée par la formule

$$C^2H^3, Fl = 4 \text{ vol. vap.}$$

CHLORURE DE MÉTHYLE.

§ 1061. En substituant, dans l'expérience précédente, du sel marin au fluorure de potassium, il se développe un gaz qu'on peut facilement recueillir sur l'eau en raison de sa faible solubilité dans ce liquide. Cette eau présente, en outre, l'avantage de retenir les impuretés que le gaz pourrait entraîner.

Ainsi préparé, c'est un gaz incolore, d'une odeur éthérée et d'une saveur sucrée. Sa densité est de 1,736. L'eau en dissout environ trois fois son volume; il s'enflamme par l'approche d'un

corps en ignition et brûle avec une flamme bordée de vert. Sa composition est exprimée par la formule

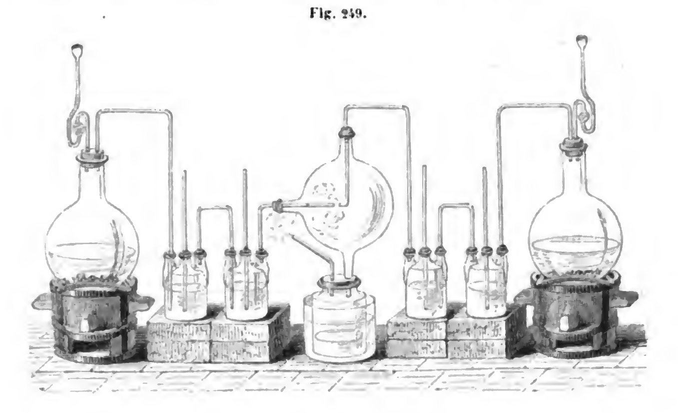
$$C^2H^3Cl = 4 \text{ vol.}$$

Le chlore l'attaque à la lumière diffuse, et mieux encore à la lumière solaire, en fournissant une série de produits dérivés par substitution, qu'on peut représenter par les formules suivantes :

Chlorure de méthyle monochloré..........	$C^2H^2Cl^2 = 4$ v. vap.
Chlorure de méthyle bichloré ; chloroforme.	$C^2H\,Cl^3 = 4$ v. vap.
Chlor. de méthyle trichloré; chlor. de carb.	$C^2\,Cl^4 = 4$ v. vap.

Ces produits peuvent s'obtenir à l'aide de l'appareil employé pour la chloruration de l'éther chlorhydrique (*fig.* 249).

Fig. 249.



BROMURE DE MÉTHYLE.

§ **1062.** En distillant un mélange de 50 parties de brome, de 100 parties d'esprit-de-bois purifié et de 7 parties de phosphore qu'on ajoute successivement par fragments, et recueillant les vapeurs dans un récipient refroidi, on obtient un liquide très-pesant, qui constitue le bromure de méthyle. Pour le purifier, on le lave avec de l'eau à 0 degré légèrement alcalisée, on le sèche sur du chlorure de calcium, puis on le distille au bain-marie à une température de 25 à 30 degrés.

Ainsi préparé, le bromure de méthyle est un liquide incolore, bouillant à 13 degrés, dont la densité est de 1,664. La composition de ce produit est exprimée par la formule

$$C^2H^3Br = 4 \text{ vol. vap.}$$

En soumettant l'esprit-de-bois, l'alcool ou l'acétone, à l'action simultanée du brome et de la potasse, on obtient un liquide très-pesant, d'une odeur éthérée et d'une saveur sucrée, qu'on désigne sous le nom de *bromoforme*, dont la composition est représentée par la formule

$$C^2HBr^3 = 4 \text{ vol. vap.},$$

et qui se rattache, comme on le voit, au bromure de méthyle, dont il ne diffère qu'en ce que 2 équivalents d'hydrogène s'y trouvent remplacés par 2 équivalents de brome. Ce même produit peut s'obtenir également en distillant le bromal avec une dissolution de potasse, ou bien en faisant réagir le brome sur les citrates alcalins.

IODURE DE MÉTHYLE.

§ 1063. Ce composé s'obtient en soumettant à la distillation 1 partie de phosphore, 8 d'iode et 12 d'esprit-de-bois, et recueillant le produit dans un récipient refroidi. Le liquide condensé se compose d'esprit-de-bois et d'iodure de méthyle. On le purifie par des lavages à l'eau, une digestion sur le chlorure de calcium et une rectification au bain-marie.

L'iodure de méthyle est un liquide incolore, peu combustible, et répandant en brûlant d'abondantes vapeurs violettes d'iode. Sa densité est égale à 2,237 à 22 degrés. La densité de sa vapeur est de 4,883. Il entre en ébullition à 40 degrés.

Le chlore l'attaque, en chasse l'iode et le convertit en chlorure de méthyle.

Le zinc métallique l'attaque rapidement à la température de 150 degrés lorsqu'on chauffe le mélange au bain d'huile dans des tubes fermés à la lampe. Il se produit une substance des plus remarquables, dont on doit la découverte à M. Frankland, qui la désigne sous le nom de *zinc-méthyle;* il se produit en outre du méthyle, du gaz des marais et du méthylène.

La formation de ces différents produits peut s'exprimer au moyen

des équations suivantes :

$$\underbrace{C^2H^3I}_{\text{Iod. de méthyle.}} + 2Zn = \underbrace{C^2H^3Zn}_{\text{Zinc-méthyle.}} + ZnI,$$

$$2(C^2H^3I) + 2Zn = C^4H^6 + 2ZnI,$$

$$C^4H^6 = C^2H^2 + C^2H^4.$$

Il résulte d'expériences que j'ai faites conjointement avec M. Riche, que l'étain attaque rapidement l'iodure de méthyle dans des tubes scellés à la lampe. Il se forme un liquide qui ne tarde pas à se concréter en une masse de cristaux magnifiques. Ce produit n'est autre chose que l'iodure d'un radical auquel nous avons donné le nom de *stanméthyle*. Ce radical est exprimé par la formule

$$C^2H^3Sn.$$

Il forme différents composés qu'on peut représenter par les formules

Iodure de stanméthyle............	C^2H^3Sn, I,
Chlorure de stanméthyle...........	C^2H^3Sn, Cl,
Oxyde de stanméthyle.............	C^2H^3Sn, O,
Sulfate de stanméthyle............	C^2H^3Sn, O, SO^3,
Azotate de stanméthyle............	C^2H^3Sn, O, AzO^5.

....

Il se forme en même temps dans cette réaction un second radical représenté par la formule

$$(C^2H^3Sn)^2.$$

Lorsqu'on expose au soleil l'iodure de méthyle en contact avec du mercure métallique, le volume de ce métal diminue d'une manière notable, et des cristaux blancs ne tardent pas à se déposer sur les parois du vase. Au bout d'une semaine, la liqueur se prend en une masse de paillettes qu'on purifie par des cristallisations dans l'éther. Ce produit, dont on doit la découverte à M. Frankland, est l'iodure d'un radical auquel il a donné le nom de *mercure-méthyle,* dont la composition est exprimée par la formule

$$C^2H^3Hg.$$

Ce radical forme une série de combinaisons binaires et salines parfaitement définies.

Une dissolution alcoolique d'ammoniaque attaque rapidement l'iodure de méthyle à la température de 100 degrés. Il se forme, d'après les expériences de M. Hofmann, une série d'ammoniaques composées, sur lesquelles nous reviendrons quand nous nous occuperons de l'étude des bases organiques. La composition de l'iodure de méthyle est représentée par la formule

$$C^2H^3I = 4 \text{ vol. vap.}$$

CYANURE DE MÉTHYLE.

§ 1064. Ce composé s'obtient en soumettant à la distillation un mélange de sulfométhylate de potasse et de cyanure de potassium; on l'obtient pareillement en distillant de l'acétamide avec de l'acide phosphorique anhydre.

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur cyanhydrique et aromatique, bouillant à la température de 77 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 1,45. Une dissolution concentrée de potasse l'attaque vivement à la température de l'ébullition; de l'ammoniaque se dégage en abondance, et l'on obtient un acétate alcalin pour résidu. Cette réaction, analogue à celle que produit l'acide cyanhydrique, s'exprime au moyen de l'équation

$$C^4H^3Az + KO + 3HO = AzH^3 + C^4H^3O^3, KO.$$

La composition du cyanure de méthyle est exprimée par la formule

$$C^2Az, C^2H^3 = C^4H^3Az = 4 \text{ vol. vap.}$$

AZOTATE DE MÉTHYLE.

§ 1065. Ce composé s'obtient en introduisant dans une cornue 50 grammes de nitre en poudre, auxquels on ajoute un mélange de 100 grammes d'acide sulfurique concentré et 50 grammes d'esprit-de-bois. La chaleur qui se développe est suffisante pour que la réaction puisse s'accomplir d'elle-même d'une manière complète. Le produit distillé est lavé à l'eau, séché sur du chlorure de calcium et rectifié au bain-marie.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, d'une odeur faible et éthérée. Sa densité est de 1,182. La densité de sa vapeur est de 2,640. Il bout à 66 degrés. Il est neutre, et brûle avec une flamme

jaune. Sa vapeur détone avec violence quand on la chauffe au-dessus de 150 degrés. Peu soluble dans l'eau, il se dissout en forte proportion dans l'alcool et l'esprit-de-bois.

Une dissolution alcoolique de potasse le convertit en azotate de potasse et en esprit-de-bois.

La composition de l'azotate de méthyle est exprimée par la formule

$$AzO^5, C^2H^3O.$$

§ 1066. En traitant la brucine par de l'acide azotique de concentration moyenne, il se dégage un produit gazeux à la température ordinaire, condensable dans un mélange réfrigérant qui paraît être l'azotite de méthyle

$$AzO^3, C^2H^3O.$$

SULFATE DE MÉTHYLE.

§ 1067. Ce composé s'obtient, soit par l'union directe de l'acide sulfurique anhydre et de l'oxyde de méthyle, soit par la distillation sèche des sulfométhylates.

Pour le préparer, MM. Dumas et Peligot conseillent de distiller 1 partie d'esprit-de-bois avec 8 ou 10 parties d'acide sulfurique fumant; bientôt il se condense dans le récipient un liquide oléagineux qu'on purifie par des lavages à l'eau, une digestion sur du chlorure de calcium, puis par une rectification sur de la baryte caustique.

Ainsi purifiée, c'est une huile incolore, d'une odeur alliacée et d'une densité de 1,324 à 22 degrés. Il bout à 188 degrés.

L'eau froide le décompose lentement; l'eau bouillante le convertit rapidement en esprit-de-bois et acide sulfométhylique. La potasse et la soude le décomposent à chaud en donnant naissance à des sulfates et régénérant de l'esprit-de-bois.

Distillé avec des chlorures alcalins, il donne des sulfates et du chlorure de méthyle. Avec les sulfures on obtient un résultat analogue, et il se produit du sulfure de méthyle. Distillé avec du formiate, de l'acétate ou du benzoate de potasse, il donne du sulfate de potasse et des formiate, acétate ou benzoate de méthyle.

L'ammoniaque le convertit en esprit-de-bois et en *sulfamate de*

méthyle. La réaction s'explique au moyen de l'équation

$$2(SO^3, C^2H^3O) + AzH^3 = C^2H^4O^2 + C^2H^5AzS^2O^6.$$

La composition du sulfate de méthyle est représentée par la formule

$$SO^3, C^2H^3O.$$

BORATES DE METHYLE.

§ 1068. On connaît deux combinaisons éthérées correspondantes aux deux éthers boriques. La première s'obtient en faisant passer jusqu'à refus du chlorure de bore dans de l'esprit-de-bois anhydre, le gaz est vivement absorbé, et il se dégage de l'acide chlorhydrique en abondance.

Le liquide se sépare bientôt en deux couches; on recueille la couche supérieure, puis on la rectifie au bain-marie.

Ce produit constitue une huile très-limpide, d'une densité de 0,955. La densité de sa vapeur est égale à 3,66. Il bout à 72 degrés. Son odeur pénétrante rappelle celle de l'esprit-de-bois.

Sa composition est représentée par la formule

$$BoO^3, 3C^2H^3O.$$

Lorsqu'on chauffe dans une cornue parties égales en poids d'esprit-de-bois anhydre et d'acide borique vitreux, le mélange s'échauffe d'une manière notable et laisse un résidu solide qui diffère considérablement du précédent et par les propriétés et par la composition. Purifiée par des dissolutions dans l'éther et par l'évaporation, c'est une matière molle susceptible d'être étirée en fils; l'eau la décompose rapidement en régénérant de l'esprit-de-bois et de l'acide borique.

Sa composition est exprimée par la formule

$$2BoO^3, C^2H^3O.$$

§ 1069. Par la réaction du chlorure de silicium sur l'esprit-de-bois anhydre, il se produit des combinaisons éthérées qui correspondent aux éthers siliciques que nous avons décrits avec détails dans la leçon précédente.

FORMIATE DE MÉTHYLE.

§ 1070. Ce composé s'obtient en distillant un mélange de formiate de soude bien sec et de sulfate de méthyle; il reste pour résidu du sulfate de soude; le formiate de méthyle vient se condenser dans un récipient refroidi.

On le purifie en le séchant sur du chlorure de calcium, puis le rectifiant au bain-marie.

Le formiate de méthyle est un liquide incolore, très-fluide, plus léger que l'eau et très-volatil; il possède une odeur éthérée très-agréable, et bout vers 36 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 2,084. Les lessives alcalines le convertissent rapidement, à la température de l'ébullition, en formiate et esprit-de-bois.

Le chlore, en agissant sur ce composé, donne naissance à des produits variables suivant qu'on opère à la lumière diffuse ou sous l'influence de la radiation solaire directe. Dans ce dernier cas, le formiate de méthyle perd tout son hydrogène, qu'il échange contre une quantité équivalente de chlore.

La composition du formiate de méthyle est exprimée par la formule

$$C^2HO^3, C^2H^3O = 4 \text{ vol. vap.}$$

ACÉTATE DE MÉTHYLE.

§ 1071. Ce composé s'obtient facilement en distillant 2 parties d'esprit-de-bois avec 1 partie d'acide acétique cristallisable et 1 partie d'acide sulfurique concentré. Le produit condensé dans le récipient est mis en digestion sur du chlorure de calcium fondu, réduit en poudre; en agitant à plusieurs reprises le mélange, il se forme deux couches dont la supérieure est de l'acétate de méthyle impur. Pour le purifier, on le distille d'abord sur de la chaux vive pour le dépouiller de l'acide sulfureux qu'il renferme, puis sur du chlorure de calcium fondu pour le priver entièrement d'esprit-de-bois. Ce produit se rencontre quelquefois en quantité notable dans l'esprit-de-bois du commerce.

C'est un liquide incolore doué d'une odeur qui rappelle celle de l'éther acétique. Sa densité est de 0,919. La densité de sa vapeur est de 2,570. Les acides le décomposent rapidement, il en est de

même des dissolutions alcalines, surtout à la température de l'ébullition : il se forme un acétate et de l'esprit-de-bois. L'ammoniaque le change en acétamide; le chlore, sous l'influence de la lumière, le transforme en une série de produits dérivés par substitution.

La composition de l'acétate de méthyle est représentée par la formule

$$C^4 H^3 O^3, C^2 H^3 O = 4 \text{ vol. vap.}$$

Il présente l'isomérie la plus complète avec le formiate d'éthyle.

BUTYRATE DE MÉTHYLE.

§ 1072. Ce composé s'obtient en soumettant à la distillation un mélange de 2 parties d'acide butyrique, 1 partie d'esprit-de-bois et 1 partie d'acide sulfurique concentré. Le mélange s'échauffe fortement, et bientôt il se sépare en deux couches dont la supérieure constitue le butyrate de méthyle impur. Pour le purifier, on le lave avec une dissolution de carbonate de soude, on le dessèche sur du chlorure de calcium, puis on le distille.

Le butyrate de méthyle est un liquide incolore, très-fluide, inflammable, dont l'odeur aromatique rappelle celle des pommes de reinette; l'eau le dissout en très-faible proportion; l'alcool, l'éther et l'esprit-de-bois le dissolvent en quantités considérables. Il bout à 102 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 3,52.

La composition du butyrate de méthyle est exprimée par la formule

$$C^8 H^7 O^3, C^2 H^3 O = 4 \text{ vol. vap.}$$

VALÉRATE DE MÉTHYLE.

§ 1073. Ce composé s'obtient en soumettant à la distillation un mélange de 4 parties de valérate de soude avec 4 parties d'esprit-de-bois et 3 parties d'acide sulfurique concentré; le produit de la distillation est agité avec un lait de chaux; on le fait digérer sur du chlorure de calcium, puis on le distille en recueillant à part ce qui distille entre 114 et 116 degrés. Le valérate de méthyle est une huile incolore, d'une densité de 0,887 à 15 degrés, dont l'odeur forte rappelle à la fois celle de l'esprit-de-bois et de la valériane.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{10} H^9 O^3, C^2 H^3 O = 4 \text{ vol. vap.}$$

CAPROATE DE MÉTHYLE.

§ 1074. Si l'on dissout 2 parties d'acide caproïque dans 2 parties d'esprit-de-bois, qu'on ajoute au mélange 1 partie d'acide sulfurique concentré, puis qu'on chauffe légèrement, il se sépare une matière huileuse qui constitue le caproate de méthyle impur. Pour le purifier, on le lave à l'eau, on le sèche sur du chlorure de calcium, puis on le distille.

Le caproate de méthyle est une huile incolore, dont la densité est de 0,898 à 18 degrés; la densité de sa vapeur est égale à 4,623. Il bout à 150 degrés.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{11}O^3, C^2H^3O = 4 \text{ vol. vap.}$$

CAPRYLATE DE MÉTHYLE.

§ 1075. Ce composé se prépare en dissolvant 2 parties d'acide caprylique dans 2 parties d'esprit-de-bois, y ajoutant 1 partie d'acide sulfurique concentré et chauffant légèrement; bientôt le caprylate de méthyle se sépare sous la forme d'un liquide huileux qu'on lave avec de l'eau légèrement alcalisée; on le sèche ensuite sur du chlorure de calcium, puis on le distille.

C'est une huile incolore et très-limpide douée d'une odeur aromatique agréable. Sa densité à l'état liquide est de 0,882; à l'état de vapeur, elle est de 5,45. Il bout vers 196 degrés.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{16}H^{15}O^3, C^2H^3O = 4 \text{ vol. vap.}$$

BENZOATE DE MÉTHYLE.

§ 1076. Ce composé s'obtient en distillant un mélange de 2 parties d'acide benzoïque, 2 parties d'acide sulfurique et 1 partie d'esprit-de-bois. Le produit recueilli dans le récipient est traité par de l'eau légèrement alcalisée, séché sur du chlorure de calcium, puis soumis à la rectification. On peut l'obtenir également en distillant un mélange de sulfate de méthyle avec un benzoate alcalin. On le prépare enfin en faisant réagir du chlorure de benzoïle sur l'alcool méthylique. A l'état de pureté, c'est un liquide inco-

lore, mobile, doué d'une odeur aromatique agréable. Insoluble dans l'eau, il se dissout avec facilité dans l'alcool, l'esprit-de-bois et l'éther. Il bout à 198 degrés. Sa densité est de 1,10 à la température de 17 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 4,72. Il absorbe le chlore, surtout à l'aide de la chaleur, en donnant une forte proportion de chlorure de benzoïle.

Sa vapeur se décompose au rouge sombre en présence de la chaux vive; il se forme différents produits, au nombre desquels figure la benzine.

Une dissolution concentrée de potasse ou de soude l'altère rapidement à la température de l'ébullition; il se dégage de l'esprit-de-bois, tandis qu'on obtient un benzoate alcalin pour résidu.

L'ammoniaque le transforme en benzamide avec régénération d'esprit-de-bois.

La composition du benzoate de méthyle est exprimée par la formule

$$C^{16}H^8O^4 = C^{14}H^5O^3C^2H^3O = 4 \text{ vol. vap.}$$

SALICYLATE DE MÉTHYLE.

§ 1077. Cet éther forme la plus grande partie d'une huile essentielle, désignée dans le commerce sous le nom d'*huile de Wintergreen,* qu'on retire, par la distillation avec de l'eau, des fleurs d'une bruyère qui croît en abondance à la Nouvelle-Jersey, le *Gaulteria procumbens*. Cette essence renferme un carbure d'hydrogène huileux, isomère de l'essence de térébenthine, qu'on en sépare facilement par la rectification. A cet effet, on distille l'huile brute du commerce jusqu'à ce que son point d'ébullition se fixe à 222 degrés.

On peut obtenir artificiellement le salicylate de méthyle en distillant un mélange de 2 parties d'acide salicylique cristallisé, 2 parties d'esprit-de-bois et 1 partie d'acide sulfurique concentré, ou bien encore en faisant agir le chlorure de salicyle sur l'esprit-de-bois anhydre.

Le salicylate de méthyle naturel ou artificiel jouit de propriétés identiques : c'est un liquide incolore, d'une odeur forte et suave tout à la fois. Sa densité est de 1,18 à 10 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 5,42. Il bout à 222 degrés. Peu soluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Sa solution aqueuse prend une teinte violette très-riche par l'addition d'un sel de sesquioxyde de fer.

Agité à froid avec une lessive concentrée de potasse ou de soude, il se prend en une masse cristallisée que l'eau dissout acilement; un acide minéral ajouté à la liqueur en précipite le salicylate de méthyle intact. Si l'on fait bouillir le salicylate de méthyle avec la dissolution alcaline, il se dédouble en alcool et en acide salicylique.

Distillé avec un excès de baryte anhydre, il se dédouble en acide carbonique et en phénate de méthyle ou anisol, composé qu'on obtient en plaçant dans les mêmes circonstances l'acide anisique, isomère du salicylate de méthyle, qui résulte de l'action de corps oxydants sur l'essence d'anis. Cette réaction s'exprime au moyen de l'équation

$$C^{16}H^8O^6 + 2BaO = 2(CO^2, BaO) + C^{14}H^8O^2.$$

Le chlore et le brome agissent avec énergie sur le salicylate de méthyle et donnent naissance à de beaux produits cristallisés dérivés par substitution. L'iode se dissout dans le salicylate de méthyle sans réagir sur lui.

L'acide nitrique fumant le convertit en nitrosalicylate de méthyle. Employé en excès et à chaud, l'acide azotique le convertit en acide picrique.

Le perchlorure de phosphore l'attaque vivement en donnant de l'acide chlorhydrique, du chlorure de méthyle, de l'oxychlorure de phosphore et du chlorure de salicyle.

Une dissolution aqueuse d'ammoniaque le dissout à la longue et le transforme en alcool et en *salicylamide*.

La composition du salicylate de méthyle est représentée par la formule

$$C^{16}H^8O^6 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Ce composé présente l'isomérie la plus parfaite avec l'acide anisique, produit obtenu par l'action de l'acide azotique affaibli sur l'essence d'anis.

Nous avons en effet ici deux corps possédant non-seulement la même composition, mais un équivalent identique, doués de propriétés essentiellement différentes et se transformant, sous l'influence d'un même réactif, en un produit unique.

OXALATE DE MÉTHYLE.

§ 1078. Ce composé s'obtient en distillant un mélange à parties égales d'acide sulfurique concentré, d'esprit-de-bois et d'acide oxalique cristallisé. Le produit, qui se condense dans le récipient, se prend en une masse de cristaux blancs, qu'on purifie en les exprimant entre des doubles de papier buvard et les distillant ensuite.

Cet éther, qui se présente sous la forme de magnifiques cristaux blancs, lorsqu'on l'obtient par l'évaporation spontanée d'une dissolution alcoolique, fond à 51 degrés et bout à 161.

L'eau, l'alcool, l'esprit-de-bois et l'éther le dissolvent facilement. Le premier de ces liquides l'altère lentement à froid, rapidement à la température de l'ébullition; il se régénère, par la fixation de 2 molécules d'eau, de l'acide oxalique et de l'alcool méthylique.

Il absorbe le gaz ammoniac sec en abondance et se transforme en une belle matière blanche cristallisée, qui correspond à l'éther oxamique formé dans les mêmes circonstances par l'action réciproque de l'éther oxalique et du gaz ammoniac : c'est l'*éther méthyloxamique*.

Une dissolution alcoolique d'ammoniaque se comporte de la même manière. Avec l'ammoniaque aqueuse on obtient de l'esprit-de-bois et de l'oxamide.

La composition de l'oxalate de méthyle est représentée par la formule

$$C^2O^3, C^2H^3O.$$

CHLOROCARBONATE DE MÉTHYLE.

§ 1079. Cet éther se produit dans des circonstances analogues à celles que nous avons décrites dans la production du composé correspondant dans la série alcoolique. En effet, l'esprit-de-bois et le gaz chlorocarbonique réagissent énergiquement l'un sur l'autre. En reprenant le produit de la réaction par l'eau, il se sépare un liquide huileux, pesant, que l'on purifie par des lavages à l'eau; une digestion sur le chlorure de calcium et la rectification sur du massicot. C'est un liquide incolore d'une odeur suffocante. Une dissolution aqueuse d'ammoniaque le décompose en donnant de

l'esprit-de-bois et une matière cristallisée déliquescente qui n'est autre chose que l'*éther méthylcarbamique*.

La composition du chlorocarbonate de méthyle est exprimée par la formule

$$C^2ClO^2, C^2H^3O.$$

C'est, comme on voit, du formiate de méthyle, dans lequel l'hydrogène de l'acide formique aurait été remplacé par du chlore.

ALCOOL PROPYLIQUE.

§ 1080. On rencontre dans les résidus des esprits de marc une substance volatile, soluble dans l'eau, très-limpide, et douée d'une odeur agréable de fruits. Cette substance donne, ainsi que l'a constaté M. Chancel à qui l'on en doit la découverte, par son contact avec les réactifs, des produits qui sont entièrement semblables à ceux qui dérivent de l'alcool ordinaire. Comme on ne peut se procurer ce produit qu'en quantités très-faibles, on ne connait jusqu'à présent qu'un très-petit nombre d'éthers appartenant à cette série; on a néanmoins obtenu des résultats assez nets pour admettre son existence comme composé distinct; c'est ainsi qu'en le traitant par l'acide sulfurique concentré, on a pu en dégager un gaz analogue au gaz oléfiant et qui jouit de toutes les propriétés du propylène. Ce même acide sulfurique s'échauffe lorsqu'on le mêle avec ce liquide, et donne naissance à un produit entièrement comparable à l'acide sulfovinique.

M. Berthelot a reproduit récemment l'alcool propylique à l'aide du propylène, en dirigeant un courant de ce gaz à travers de l'acide sulfurique concentré. Le propylène est absorbé d'une manière rapide avec dégagement de chaleur; étend-on l'acide d'eau, le distille-t-on avec du carbonate de potasse, on obtient un liquide doué d'une odeur spiritueuse et de toutes les propriétés que M. Chancel signale dans le produit retiré des eaux-de-vie de marc.

Chauffé avec de l'acide sulfurique et du sable, il se décompose en donnant du propylène en abondance; distillé avec un mélange d'acide sulfurique et d'acides acétique, butyrique ou benzoïque, il donne naissance à des acétate, butyrate et benzoate de propyle. Traité par l'acide chlorhydrique, il donne, à la manière de l'alcool, du chlorure de propyle.

Le liquide retiré des résidus de l'eau-de-vie de marc et celui qu'on obtient directement à l'aide du propylène, qui viennent se confondre par toutes leurs propriétés, possèdent donc tous les caractères d'un alcool homologue de l'alcool ordinaire; c'est pour cette raison qu'on l'a désigné sous le nom d'*alcool propylique*.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^6H^8O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Les différents éthers dérivés de cette série peuvent se représenter au moyen des formules suivantes :

Chlorure de propyle.........	C^6H^7Cl,
Acétate de propyle..........	C^6H^7O, $C^4H^3O^3$,
Butyrate de propyle.........	C^6H^7O, $C^8H^7O^3$,
Benzoate de propyle........	C^6H^7O, $C^{14}H^5O^3$,
Acide sulfopropylique........	C^6H^7O, $2SO^3HO$,
Sulfopropylate de baryte.....	C^6H^7O, $2SO^3BaO + 2HO$,
Acide propionique..........	$C^6H^5O^3$, HO.

ALCOOL BUTYLIQUE.

§ 1081. Cet alcool, dont l'existence a été signalée par M. Wurtz, se rencontre en quantité plus ou moins notable dans les alcools bruts provenant de la fermentation des mélasses de betterave. En rectifiant cet alcool, on obtient, vers la fin de la distillation, des huiles qui forment l'une des sources les plus abondantes de l'alcool amylique. Lorsqu'on rectifie cette huile brute, on observe que pour la plupart des échantillons, lorsque le point d'ébullition a dépassé 100 degrés, il s'élève assez uniformément jusqu'à 132 degrés; pour d'autres, au contraire, on remarque qu'il reste quelque temps stationnaire entre 108 et 114 degrés. Toutes les fois qu'une de ces huiles brutes présente la particularité que nous venons de signaler, on peut être assuré qu'elle renferme une certaine quantité d'alcool butylique.

Pour isoler l'alcool butylique, on soumet l'huile brute à des distillations fractionnées, en mettant à part tout ce qui distille entre 105 et 115 degrés. Pour purifier ce produit, on commence par le faire bouillir pendant au moins quarante-huit heures avec une solution concentrée de potasse caustique.

Au bout de ce temps, on distille le mélange et l'on recueille de l'alcool butylique impur. On le met alors en contact avec la moitié de son poids de chaux vive qui le déshydrate; on le distille enfin et on le soumet à de nouvelles rectifications dans lesquelles on ne recueille que ce qui passe de 108 à 110 degrés.

A l'état de pureté, l'alcool butylique est un liquide incolore et très-fluide. Son odeur rappelle celle de l'alcool amylique, cependant elle est moins pénétrante et plus vineuse. Il bout à 109 degrés; sa densité est de 0,803 à 18 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 2,565.

L'alcool butylique s'enflamme à l'approche d'un corps en ignition et brûle avec une flamme très-éclairante. Il se dissout dans environ dix fois son poids d'eau à la température ordinaire. Lorsqu'on ajoute à cette solution du chlorure de calcium, du sel marin ou toute autre substance soluble dans l'eau, l'alcool s'en sépare de nouveau et forme à la surface du liquide une couche huileuse. Il dissout le chlorure de calcium et forme avec ce sel une combinaison cristallisable.

Le potassium et le sodium agissent vivement sur l'alcool butylique à l'aide d'une douce chaleur; de l'hydrogène se dégage en abondance, et l'on obtient des produits cristallisés qui ne diffèrent de l'alcool butylique que par la substitution de 1 équivalent de potassium ou de sodium à 1 équivalent d'hydrogène. La formation de ces produits peut s'expliquer au moyen des équations suivantes:

$$C^8H^{10}O^2 + K = H + C^8H^9KO^2,$$
$$C^8H^{10}O^2 + Na = H + C^8H^9NaO^2.$$

La chaux potassée, chauffée à 250 degrés avec de l'alcool butylique, produit un dégagement abondant d'hydrogène; il se forme en même temps une quantité proportionnelle de butyrate de potasse. Cette réaction est analogue à celle que fournissent les alcools vinique et méthylique, ainsi que les alcools d'un degré supérieur à l'alcool butylique.

L'acide sulfurique réagit très-vivement sur l'alcool butylique; si l'on ajoute l'acide par petites parties, en ayant soin d'éviter l'échauffement de la liqueur, on obtient un composé qui correspond par sa composition et par ses propriétés à l'acide sulfovinique, et que,

pour cette raison, nous désignerons sous le nom d'*acide sulfobutylique*. Ce composé forme avec les bases des sels cristallisables qui présentent les analogies les plus frappantes avec les sulfovinates.

Si l'on n'a pas opéré le mélange d'acide sulfurique et d'alcool butylique avec les précautions que nous venons d'indiquer, le mélange s'échauffe beaucoup, se colore, et la chaleur produite par la réaction est assez intense pour qu'il se dégage de l'acide sulfureux et qu'il se forme des hydrogènes carbonés par la déshydratation complète de l'alcool butylique. Ces carbures d'hydrogène forment, au bout de quelque temps, une couche incolore et limpide à la surface du liquide visqueux et coloré.

Il est facile de les recueillir avec une pipette; l'analyse démontre qu'ils renferment le charbon et l'hydrogène dans les rapports d'équivalent à équivalent; ce sont probablement des polymères du butène C^8H^8.

Le chlorure de zinc se dissout en proportions considérables dans l'alcool butylique en donnant une liqueur sirupeuse. Si l'on chauffe cet alcool en présence d'un excès de chlorure, il se dégage des produits gazeux et liquides: les gaz sont un mélange de butène et d'hydrure de butyle; les produits liquides constituent différents hydrogènes carbonés.

§ 1082. Le perchlorure de phosphore agit très-énergiquement sur l'alcool butylique; il se dégage tout à la fois du chloroxyde de phosphore et du chlorure de butyle. Le produit brut étant soumis à une nouvelle rectification, en ne recueillant que ce qui se passe au-dessous de 100 degrés et lavant ce dernier produit avec de l'eau, on obtient un liquide doué d'une odeur éthérée qui constitue le chlorure de butyle. Ce même produit peut également s'obtenir par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool butylique.

Le bromure et l'iodure de phosphore se comportent à l'égard de l'alcool butylique de la même manière que le chlorure de phosphore; on obtient ainsi du bromure et de l'iodure de butyle.

Le chlorure de butyle, en réagissant sur des dissolutions alcooliques de monosulfure de potassium et de sulfhydrate de sulfure, donne dans le premier cas du chlorure de potassium et du *sulfure de butyle*, et dans le second du chlorure de potassium et du *mercaptan butylique*.

§ 1083. Au moyen de l'action de l'iodure de butyle sur les sels d'argent, M. Wurtz, à qui l'on doit la découverte de ces intéressants produits, s'est procuré un très-grand nombre d'éthers composés dont nous ne décrirons ici ni la préparation ni les propriétés, et que nous nous contenterons de résumer sous forme de tableau.

L'iodure de butyle agit rapidement à 100 degrés sur une dissolution alcoolique d'ammoniaque en opérant en vase clos, de même qu'avec l'iodure d'éthyle on obtient une série d'ammoniaques composées.

Les différents éthers appartenant à cette série peuvent se représenter au moyen des formules suivantes :

Alcool butylique......	$C^8 H^{10} O^2$	= 4 vol. vap.
Éther butylique.......	$C^{16} H^{20} O^2$	= 4 vol. vap.
Chlorure de butyle....	$C^8 H^9 Cl$	= 4 vol. vap.
Bromure de butyle....	$C^8 H^9 Br$	= 4 vol. vap.
Iodure de butyle......	$C^8 H^9 I$	= 4 vol. vap.
Cyanure de butyle.....	$C^8 H^9 Cy$	= 4 vol. vap.
Acétate de butyle.....	$C^8 H^9 O, C^4 H^3 O^3$	= 4 vol. vap.
Butyrate de butyle....	$C^8 H^9 O, C^8 H^7 O^3$	= 4 vol. vap.
Acide sulfobutylique...	$C^8 H^9 O, 2 SO^3, HO$	»

HUILE DE POMMES DE TERRE, OU ALCOOL AMYLIQUE.

§ 1084. Dans la fermentation du sucre opérée sur une grande échelle, il se forme différentes substances jouissant de propriétés analogues à l'alcool du vin, parmi lesquelles figure un liquide oléagineux auquel on donne le nom d'*alcool amylique*.

Ce composé s'extrait principalement des eaux-de-vie de pommes de terre, de betteraves ou de marc de raisin, en soumettant ces produits à la distillation et recueillant à part les dernières portions alors qu'elles commencent à passer laiteuses. Dans ce cas, l'alcool amylique est encore très-impur, il renferme de l'eau et de l'alcool ordinaire, et, dans certaines circonstances, d'autres alcools de composition plus simple. Pour l'en débarrasser, on l'agite à plusieurs reprises avec de l'eau, on décante l'huile surnageante, on la dessèche sur du chlorure de calcium, puis on la rectifie en ne recueillant le produit que lorsque le thermomètre marque 132 degrés.

§ 1085. Ainsi purifié, l'alcool amylique est une huile volatile incolore, très-fluide, d'une saveur âcre et brûlante et d'une odeur particulière tout à fait caractéristique, qui provoque fortement la toux. Ses vapeurs agissent plus vivement encore sur les organes respiratoires. Il s'enflamme par l'approche d'un corps en ignition et brûle avec une flamme d'un bleu très-pur. Sa densité est de 0,818 à 15 degrés; la densité de sa vapeur est égale à 3,147. Il bout régulièrement à la température de 132 degrés.

Lorsqu'on fait passer sa vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, celle-ci se décompose en donnant divers carbures d'hydrogène, au nombre desquels figure le propylène.

Conservé dans des flacons mal bouchés, il en attire lentement l'oxygène et se change graduellement en acide valérianique. Cette transformation devient beaucoup plus rapide lorsqu'on fait intervenir le noir de platine.

Le chlore attaque vivement l'alcool amylique en donnant naissance à des produits qui ont été peu étudiés; il en est de même du brome.

Le perchlorure de phosphore agit très-énergiquement sur l'alcool amylique; il se produit du *chlorure d'amyle* et du chloroxyde de phosphore, ainsi que l'exprime l'équation suivante:

$$PhCl^5 + C^{10}H^{12}O^2 = PhCl^3O^2 + ClH + C^{10}H^{11}Cl.$$

Le protochlorure de phosphore donne par sa réaction du phosphite d'amyle, du chlorure d'amyle et de l'acide chlorhydrique.

Le bromure et l'iodure de phosphore se comportent d'une manière analogue et donnent du bromure et de l'iodure d'amyle. Le premier bout à la température de 120 degrés, le second à la température de 146 degrés.

L'acide sulfurique concentré dissout aisément l'alcool amylique en développant de la chaleur et se colorant en rouge brun. Si les matières sont employées en proportions convenables, l'addition de l'eau ne sépare de la liqueur aucune matière huileuse; celle-ci, saturée par du carbonate de baryte, donne un sel qui cristallise sous la forme d'écailles nacrées dont la composition est analogue à celle du sulfovinate de baryte, et qu'on désigne pour cette raison sous le nom de *sulfamylate de baryte*. Ce sel, décomposé par une quantité convenable d'acide sulfurique, met en liberté l'*acide sulf-*

amylique, qui, par son union avec les bases, forme des sels définis et cristallisables, dont la composition est exprimée par la formule générale

$$2SO^3, C^{10}H^{11}O, MO.$$

Si l'on fait agir à chaud l'acide sulfurique concentré sur l'alcool amylique, il se dégage de l'acide sulfureux, en même temps qu'il passe à la distillation une huile très-complexe renfermant de l'oxyde d'amyle, de l'amylène et différents autres carbures d'hydrogène polymériques.

L'acide phosphorique anhydre donne naissance, par sa réaction sur l'alcool amylique, à des produits analogues.

L'acide chlorhydrique concentré dissout l'alcool amylique et le transforme, sous l'influence de la chaleur, en chlorure d'amyle.

L'acide azotique, suivant sa concentration et la température du mélange, donne des substances de nature très-variable; c'est ainsi qu'on obtient du nitrite ou du nitrate d'amyle, de l'acide valérianique, du valérianate d'amyle, de l'hydrure de valérile, etc.

Les acides oxalique, tartrique, citrique, chauffés en vase clos avec de l'alcool amylique, s'éthérifient.

Chauffé avec de la chaux potassée à une température de 220 degrés, l'alcool amylique se convertit tout entier en acide valérianique; il se dégage en même temps de l'hydrogène. C'est ce dont il est facile de se rendre compte au moyen de l'équation suivante :

$$C^{10}H^{12}O^2 + KO, HO = C^{10}H^9O^3, KO + 4H.$$

Le potassium réagit vivement sur l'alcool amylique à l'aide d'une douce chaleur; il se dégage de l'hydrogène, et l'on obtient une combinaison cristallisée qui ne diffère de l'alcool amylique lui-même, qu'en ce que 1 équivalent d'hydrogène se trouve remplacé par 1 équivalent de potassium. Le sodium se comporte exactement de la même manière.

La réaction s'explique au moyen de l'équation

$$C^{10}H^{12}O^2 + K = C^{10}H^{11}O^2 + H.$$

Un mélange d'acide sulfurique, d'alcool amylique et d'acétate, de butyrate, de benzoate et de potasse, fournit à la distillation des acétate, butyrate, benzoate d'amyle, qu'on purifie par des pro-

cédés analogues à ceux que nous avons indiqués pour leurs homologues de la série vinique.

§ 1086. On voit que par l'action des différents réactifs sur l'alcool amylique on peut se procurer une série de composés présentant les analogies les plus manifestes avec ceux qui résultent de l'action réciproque des mêmes substances et de l'alcool ordinaire. Nous n'entrerons ici dans aucun détail relativement au mode de préparation et à la description des propriétés de ces différents produits, car nous n'aurions qu'à répéter en quelque sorte ce que nous avons dit à l'égard des nombreux dérivés de l'alcool et de l'esprit-de-bois; je me contenterai de résumer dans le tableau suivant les principaux dérivés de la série amylique que nous avons décrits, M. Balard et moi, dans des Mémoires spéciaux, en mettant en regard les formules qui en représentent la composition :

	Equivalent.	Point d'ébullit.
Alcool amylique	$C^{10}H^{12}O^{2}$	= 4 vol. vap. à 132°
Oxyde d'amyle	$C^{20}H^{22}O^{2}$	= 4 vol. vap. à 176°
Chlorure d'amyle	$C^{10}H^{11}Cl$	= 4 vol. vap. à 100°
Bromure d'amyle	$C^{10}H^{11}Br$	= 4 vol. vap. à 120°
Iodure d'amyle......	$C^{10}H^{11}I$	= 4 vol. vap. à 146°
Sulfure d'amyle......	$C^{20}H^{22}S^{2}$	= 4 vol. vap. à 216°
Mercaptan amyliq....	$C^{10}H^{12}S^{2}$	= 4 vol. vap. à 125°
Azotite d'amyle	$C^{10}H^{11}O, AzO^{3}$	= 4 vol. vap. à 92°
Azotate d'amyle	$C^{10}H^{11}O, AzO^{5}$	= 4 vol. vap. à 148°
Borate d'amyle	$3C^{10}H^{11}O, BoO^{3}$	= 4 vol. vap. à 272°
Valérate d'amyle.....	$C^{10}H^{11}O, C^{10}H^{9}O^{3}$	= 4 vol. vap. à 196°
Caproate d'amyle	$C^{10}H^{11}O, C^{12}H^{11}O^{3}$	= 4 vol. vap. à 211°.
Oxalate d'amyle	$C^{20}H^{22}O^{2}, C^{4}O^{6}$	= 4 vol. vap. à 260°
Acide sulfamylique...	$C^{10}H^{11}O, 2SO^{3}, HO$	»
Sulfo-amylates.......	$C^{10}H^{11}O, 2SO^{3}MO$	»
Ac. amylphosphoreux.	$(C^{10}H^{11}O, 2HO)PhO^{3}$	»
Acide xantamylique...	$C^{10}H^{11}O, 2CS^{2}, HO$	»
Xanthamylates	$C^{10}H^{11}O, 2CS^{2}MO$	»

ALCOOL CAPRYLIQUE.

§ 1087. Cette substance, dont on doit la découverte à M. Bouis, se produit par l'action d'une lessive concentrée de potasse sur

l'huile de ricin; elle résulte de la décomposition de l'acide ricinoléique, qui, combiné avec la glycérine, constitue la partie principale de cette huile.

Lorsqu'on soumet le mélange à l'action de la chaleur dans une cornue de verre, il se dégage un gaz qui est de l'hydrogène pur; il se condense dans le récipient une huile volatile qui est l'*alcool caprylique,* tandis qu'il reste pour résidu dans la cornue du sébate de potasse. L'équation suivante rend parfaitement compte de cette réaction :

$$C^{36}H^{34}O^{6} + 2(KO, HO) = C^{20}H^{16}O^{6}, 2KO + C^{16}H^{18}O^{2} + 2H.$$

Si la température s'élève davantage, il se dégage une plus forte proportion d'hydrogène, et l'on obtient dans ce cas de l'aldéhyde caprylique : c'est ce qui explique les divergences obtenues par les divers expérimentateurs, relativement à la composition et aux propriétés de cette substance.

A l'état de pureté, l'alcool caprylique est un liquide incolore, oléagineux, présentant les caractères des huiles essentielles, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Son odeur est aromatique et agréable; sa densité est de 0,823 à 19 degrés; la densité de sa vapeur est égale à 4,50. Il bout régulièrement à 184 degrés; il brûle avec une flamme blanche très-éclairante. L'alcool caprylique jaunit par son exposition à l'air et s'acidifie; la présence du noir de platine rend cette oxydation plus active.

Le chlorure de calcium se dissout dans l'alcool caprylique, et fournit de très-beaux cristaux que la chaleur ou l'eau décomposent en régénérant le chlorure de calcium et l'alcool.

Le chlorure de zinc fondu se dissout en grande abondance dans l'alcool caprylique à l'aide d'une douce chaleur. Sous l'influence d'une plus forte température, il se dégage une huile volatile très-limpide, formée presque exclusivement de caprylène.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid l'alcool caprylique en se colorant en rouge. Il se produit dans cette circonstance un acide correspondant à l'acide sulfovinique. Celui-ci, neutralisé par les carbonates de chaux, de baryte ou de plomb, donne naissance à des composés qui cristallisent avec la plus grande facilité.

Lorsqu'on applique la chaleur au mélange d'acide sulfurique et d'alcool caprylique, il se produit une grande quantité de caprylène.

L'acide azotique exerce une action variable sur l'alcool caprylique suivant son degré de concentration ; très-étendu, il le transforme entièrement en acide caprylique ; plus concentré, il donne naissance à toute cette série d'acides qui se forment par l'action réciproque de l'acide azotique et des corps gras.

La chaux potassée le transforme sous l'influence d'une température convenable en acide caprylique. Enfin les acides, par leur réaction sur l'alcool caprylique, donnent naissance à une série de produits qui correspondent aux éthers composés formés par l'action réciproque de ces mêmes acides et de l'alcool.

La composition de l'alcool caprylique est exprimée par la formule

$$C^{16} H^{18} O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

ÉTHAL, OU ALCOOL CÉTIQUE.

§ 1088. Ce produit s'obtient par la saponification du blanc de baleine, substance qu'on rencontre dans le cerveau du cachalot et de plusieurs autres cétacés. Ce blanc de baleine n'est, en effet, autre chose qu'un éther composé de la série qui nous occupe, capable de se dédoubler sous l'influence des bases par la fixation de 2 équivalents d'eau en alcool cétique et en un acide gras qui s'unit à la matière alcaline.

La saponification du blanc de baleine se fait rapidement, soit en traitant cette substance, à l'aide de la chaleur, par de la potasse solide humectée d'un peu d'eau, soit par une dissolution alcoolique de cette base. Lorsque la saponification est terminée, on traite la matière par l'eau, puis par l'acide chlorhydrique en léger excès. L'éthal et les acides gras devenus libres viennent former à la surface une couche huileuse qu'on sépare par décantation.

On fait alors bouillir ce produit brut avec un mélange de chaux ou de baryte et d'eau ; on obtient de la sorte un mélange de sel barytique ou calcaire et d'éthal, qui sont complétement insolubles dans l'eau. Ce mélange, ayant été purifié par des lavages répétés à l'aide de ce liquide, est repris par de l'alcool bouillant, qui dissout facilement l'éthal et qui ne touche pas au savon terreux ; on évapore la dissolution alcoolique à siccité, on la reprend par l'éther, on filtre, puis on abandonne la dissolution éthérée à l'évaporation ; on obtient ainsi de l'éthal parfaitement pur.

Ainsi préparé, l'éthal est une masse blanche, solide et cristalline, qui fond vers 49 degrés et qui distille à une très-haute température. Par un refroidissement lent, il cristallise en lamelles brillantes. Une dissolution alcoolique bouillante l'abandonne par le refroidissement sous forme cristalline. Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther, surtout à l'aide de la chaleur. Il est dépourvu de saveur et d'odeur. Chauffé avec de la chaux potassée avec une température de 200 à 220 degrés, il dégage de l'hydrogène et se transforme en acide éthalique.

L'acide sulfurique le dissout à l'aide d'une douce chaleur, et donne naissance à un composé soluble dans l'eau, susceptible de former avec les bases des sels définis et cristallisables, qu'on désigne sous le nom de *sulfocétates*.

Le perchlorure de phosphore réagit vivement sur l'éthal : il se dégage tout à la fois du chloroxyde de phosphore et du chlorure de cétyle; il se dégage en même temps de l'acide chlorhydrique. La réaction peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$C^{32}H^{34}O^2 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + C^{32}H^{33}Cl + ClH.$$

L'acide phosphorique anhydre dédouble l'éthal, sous l'influence de la chaleur, en cétène et en eau, ainsi que l'exprime l'équation

$$C^{32}H^{34}O^2 + PhO^5 = PhO^5 + 2HO + C^{32}H^{32}.$$

La composition de l'éthal est représentée par la formule

$$C^{32}H^{34}O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

ALCOOL CÉRYLIQUE.

§ 1089. Lorsqu'on fait fondre la cire de Chine avec de la potasse caustique, celle-ci se scinde en deux produits à la manière du blanc de baleine; il se forme une combinaison de potasse avec un acide gras particulier, auquel on donne le nom d'*acide cérotique*, tandis qu'il se sépare une matière neutre qui constitue l'alcool cérylique; on décompose le savon par un acide minéral, on lave la matière grasse, puis on la fait bouillir avec de la baryte; on obtient de la sorte un mélange de cérotate barytique et d'alcool cérylique. En épuisant ce dernier par l'alcool ou l'éther, on isole l'alcool cérylique à l'état de pureté.

Purifié par plusieurs cristallisations, ce produit présente l'aspect de la cire et fond à 97 degrés.

Chauffé au-dessus de 200 degrés avec de la chaux potassée, il se transforme en cérotate alcalin avec dégagement d'hydrogène.

L'acide sulfurique concentré le dissout en produisant de l'*acide sulfocérotique*.

Distillé avec de l'acide phosphorique anhydre, il se dédouble en eau et en *cérotène*.

La composition de l'alcool cérylique est représentée par la formule

$$C^{54} H^{56} O^2.$$

ALCOOL MÉLISSIQUE.

§ 1090. Ce composé s'obtient par l'action de la potasse fondante sur la myricine, ce produit présentant avec l'alcool mélissique les mêmes relations que le blanc de baleine à l'égard de l'éthal. On décompose le savon formé par l'acide chlorhydrique, et l'on fait bouillir la matière surnageante avec de la baryte et de la chaux ; on obtient de la sorte un mélange d'alcool mélissique et du savon calcaire ou barytique; on lave ce mélange, on le dessèche, puis on l'épuise par l'éther ou l'alcool bouillant. La dissolution alcoolique ou éthérée abandonne l'alcool mélissique par l'évaporation.

A l'état de pureté, c'est une substance cristalline d'un éclat soyeux. Elle fond à 85 degrés. Soumise à la distillation sèche, la majeure partie passe inaltérée; une portion se décompose en eau et en un hydrocarbure solide.

Chauffé avec de la chaux potassée, l'alcool mélissique se transforme en mélissate alcalin avec dégagement d'hydrogène, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$C^{60} H^{62} O^2 + KO, HO = C^{60} H^{59} O^3 KO + 4 H.$$

L'acide sulfurique, en réagissant sur l'alcool mélissique, donne naissance à un produit analogue à l'acide sulfovinique.

L'acide phosphorique anhydre le décompose en eau et en une série d'hydrocarbures polymères du gaz oléfiant.

La composition de l'alcool mélissique se représente par la formule

$$C^{60} H^{62} O^2.$$

§ 1091. Si l'on jette un coup d'œil sur l'alcool et ses homologues, esprit-de-bois, huile de pommes de terre, etc., on observe ce fait fort remarquable qu'en partant de l'alcool le plus simple et s'élevant jusqu'au plus complexe, les points d'ébullition de ces produits sont sensiblement équidistants et diffèrent entre eux d'environ 18 degrés, de telle sorte qu'on pourra déduire avec la plus grande facilité du point d'ébullition de l'alcool vinique celui d'un des termes homologues de la série, en ajoutant à ce point d'ébullition le nombre constant 18 multiplié par le nombre représentant l'intervalle qui sépare cet alcool de l'alcool ordinaire. En effet, l'expérience a demontré que les alcools butyrique, amylique, caprylique, bouillent à 112, 132 et 184 degrés; or, en partant de l'alcool dont le point d'ébullition est à 78 degrés, on devrait avoir

Pour le 1er.....	$78 + 2 \times 18 = 78 + 36 = 114$,
Pour le 2e......	$78 + 18 \times 3 = 78 + 54 = 132$,
Pour le 3e......	$78 + 18 \times 6 = 78 + 108 = 186$,

nombres qui, comme on le voit, se confondent sensiblement avec ceux que fournit l'expérience directe.

Cette différence de 18 degrés dans le point d'ébullition, qu'on observe en passant d'un terme quelconque au suivant, se retrouve également lorsque l'on compare les éthers composés appartenant à deux séries homologues; c'est ainsi que, tandis que l'acétate de méthyle bout vers 57 à 58 degrés, l'acétate d'éthyle bout à 74; que tandis que le butyrate de méthyle bout à 102, le butyrate d'éthyle bout à 119: il semble donc résulter de là que l'introduction d'une molécule du carbure d'hydrogène C^2H^2 apporte une élévation de température d'environ 18 degrés. Nous verrons dans la leçon prochaine, où nous étudierons les acides dérivés des différents alcools que nous avons examinés dans cette séance, qu'il existe entre ces composés une équidistance à peu près semblable.

Le point d'ébullition de chaque terme de cette série diffère, en effet, de 20 degrés; il diffère de 40 degrés de celui de l'alcool qui lui correspond. On observe également entre un éther composé $C^mH^mO^4$ et son acide isomère une différence de 80 à 82 degrés; c'est ainsi que l'éther acétique

$$C^8H^8O^4 = C^4H^3O^3, C^4H^5O = 4 \text{ vol. vap.}$$

bouillant à 74 degrés, son isomère, l'acide butyrique

$$C^8H^8O^4 = 4 \text{ vol. vap.},$$

bout à 160 degrés.

M. Hermann Kopp, à qui l'on doit ces curieuses observations, a pareillement signalé des relations fort intéressantes qui se rapportent aux densités des éthers à l'état liquide. D'après ce savant, le volume atomique d'un acide organique est à peu près de 534 unités plus petit que le volume atomique de l'éther dérivant de l'action de cet acide sur l'alcool vinique. Il suit de là qu'on peut, à l'aide de cette loi, calculer la densité d'un éther lorsque l'on connaît celle de l'acide correspondant, et réciproquement. Quant aux éthers dérivés de l'alcool méthylique, le volume atomique serait d'environ 300 unités moindre que celui de l'éther. D'où il résulte que le volume atomique de tout éther dérivé de l'alcool est supérieur de 234 unités à celui de la combinaison méthylique correspondante.

---

§ 1092. A côté des alcools qui composent la série homologue si curieuse que nous venons de décrire, vient se placer un composé qui, partageant avec eux un grand nombre de propriétés communes, présente néanmoins des allures différentes. Ce produit, que nous sommes parvenus à isoler récemment M. Hofmann et moi, a reçu de nous le nom d'*alcool acrylique*, parce qu'en effet viennent s'y rattacher et l'acroléine et l'acide acrylique qui sont à l'égard de cette substance dans les mêmes relations que l'aldéhyde et l'acide acétique à l'égard de l'alcool vinique.

Cet alcool s'obtient par un procédé fort simple qui consiste à faire agir le propylène iodé

$$C^6H^5I,$$

dissous dans l'éther, sur de l'oxalate d'argent. L'action est rapide sous l'influence de la chaleur: il se dépose de l'iodure d'argent, tandis que l'éther retient en dissolution de l'oxalate d'acryle, résultat qui s'explique facilement au moyen de l'équation

$$C^2O^3, AgO + C^6H^5I = AgI + C^2O^3, C^6H^5O.$$

Sous l'influence de l'ammoniaque le produit se transforme en

oxamide, en mettant en liberté de l'alcool acrylique. En effet, on a

$$\underbrace{C^2O^3, C^6H^5O}_{\text{Oxal. d'acryle}} + AzH^3 = \underbrace{C^2O^2, AzH^2}_{\text{Oxamide.}} + \underbrace{C^6H^5O, HO}_{\text{Alc. acrylique.}}.$$

§ 1093. C'est un liquide incolore et très-mobile, soluble en toutes proportions dans l'eau. Son odeur rappelle à un faible degré celle de la moutarde. Il bout à 103 degrés. Traité par le potassium, il dégage de l'hydrogène et se transforme en une matière gélatineuse qui correspond à l'alcool potassé. Cette substance est vivement attaquée par l'iodure acrylique, qui donne naissance à de l'éther acrylique, en même temps qu'il se dépose de l'iodure de potassium. En effet, on a

$$C^6H^5KO^2 + C^6H^5I = IK + \underbrace{C^{12}H^{10}O^2}_{\text{Ether acrylq.}}.$$

En distillant l'alcool acrylique avec le chlorure, le bromure ou l'iodure de phosphore, on produit avec la plus grande facilité les éthers chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique de cette série.

L'alcool acrylique se dissout à froid sans coloration dans l'acide sulfurique au maximum de concentration et donne un acide copulé parfaitement analogue à l'acide sulfovinique, formant avec les bases des composés cristallisables qu'on peut représenter par la formule générale

$$2SO^3, C^6H^5O, MO.$$

L'alcool acrylique est promptement attaqué par les réactifs oxydants. Un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse agit sur ce corps avec une violence extrême. Les produits qui résultent de ce contact sont de l'acroléine et de l'acide acrylique. Le noir de platine produit la même transformation. L'iodure d'acryle agit avec énergie sur la plupart des sels d'argent, quelquefois même à froid, fournit de l'iodure d'argent et l'éther correspondant à l'acide de chacun de ces sels. C'est ainsi qu'en distillant un mélange d'iodure d'acryle avec l'acétate, le butyrate, le benzoate, le cyanate d'argent, on obtient l'acétate, le butyrate, le benzoate, le cyanate d'acryle. Ce dernier est un liquide très-limpide, bouillant à 82 degrés, doué d'une odeur vive et pénétrante, analogue

à celle de l'éther cyanique et qui produit le larmoiement à un très-haut degré. Ce composé s'échauffe légèrement lorsqu'on le mêle à l'ammoniaque, disparaît promptement, et la liqueur fournit par l'évaporation une belle substance cristallisée qui n'est autre chose que l'urée acrylique.

En effet, on a

$$\underbrace{C^2AzO, C^6H^5O}_{\text{Cyanate d'acryle.}} + AzH^3 = \underbrace{C^8H^8Az^2O^2}_{\text{Urée acrylique.}}$$

Ce même cyanate d'acryle se solidifie complétement lorsqu'on le chauffe avec de l'eau, en donnant un produit cristallisé connu depuis longtemps sous le nom de *sinapoline*, et qui n'est autre chose que la *diacrylurée*. Sa formation s'explique au moyen de l'équation

$$\underbrace{2(C^8H^5AzO^2)}_{\text{Cyanate d'acryle.}} + 2HO = \underbrace{C^{14}H^{12}Az^2O^2}_{\text{Sinapoline.}} + 2CO^2.$$

Ce cyanate acrylique se décompose par l'ébullition avec une lessive concentrée de potasse, à la manière de l'acide cyanique et de l'éther cyanique, en donnant naissance à des bases ammoniacales au nombre desquelles figure l'*acrylamine*. L'iodure d'acryle traité par le sulfure de potassium, le sulfhydrate de sulfure et le sulfocyanure de potassium, donne le sulfure, le sulfhydrate et le sulfocyanure d'acryle; le premier et le troisième terme ne sont autre chose que l'essence d'ail et l'essence de moutarde, qu'on reproduit ainsi d'une manière artificielle avec la plus grande facilité.

Nous allons résumer dans le tableau suivant les différents termes connus de cette curieuse série.

Alcool acrylique................	$C^6H^6O^2$	= 4 vol. vap.
Éther acrylique................	$C^{12}H^{10}O^2$	»
Éther éthylacrylique...........	$\left\{ \begin{array}{l} C^6H^5O^2 \\ (C^4H^5) \end{array} \right.$	»
Chlorure d'acryle..............	C^6H^5Cl	»
Bromure d'acryle..............	C^6H^5Br	»
Iodure d'acryle................	C^6H^5I	»

Sulfure d'acryle (essence d'ail)..	$C^{12}H^{10}S^{2}$	= 4 vol. vap.
Sulfhydrate de sulfure (mercaptan acrylique)..............	$C^{6}H^{5}S, HS$	»
Sulfocyanure d'acryle (essence de moutarde)..................	$C^{6}H^{5}S, C^{2}AzS$	»
Cyanate d'acryle..............	$C^{6}H^{5}O, C^{2}AzO$	»
Carbonate d'acryle.............	$C^{6}H^{5}O, CO^{2}$	»
Acétate d'acryle................	$C^{6}H^{5}O, C^{4}H^{3}O^{3}$	»
Butyrate d'acryle.............	$C^{6}H^{5}O, C^{8}H^{7}O^{3}$	»
Benzoate d'acryle..............	$C^{6}H^{5}O, C^{14}H^{5}O^{3}$	»
Oxalate d'acryle...............	$C^{6}H^{5}O, C^{2}O^{3}$	»
Acide sulfo-acrylique...........	$C^{6}H^{5}O, 2SO^{3}, HO$	
Acroléine (aldéhyde acrylique)..	$C^{6}H^{4}O^{2}$	»
Acrylène (propylène)..........	$C^{6}H^{6}$	»
Azoture d'acryle (acrylamine)...	$C^{6}H^{7}Az$	»
Urée acrylique................	$C^{8}H^{8}Az^{2}O^{2}$	
Diacrylurée (sinapoline)........	$C^{14}H^{12}Az^{2}O^{2}$	
Urée acrylique sulfurée (thiosinnamine).	$C^{8}H^{8}Az^{2}S^{2}$	

L'alcool acrylique, dont nous venons de tracer rapidement l'histoire, forme le troisième terme d'une série parallèle à celle qui comprend l'alcool et qu'on peut représenter par la formule générale

$$C^{2n}H^{2n}O^{2}$$

Des essais, tentés avec le bromure d'amylène, nous permettent d'espérer prochainement la réalisation de l'alcool angélique :

$$C^{10}H^{10}O^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

§ 1094. Il existe enfin une autre classe d'alcools fort intéressants qui se forment par l'action réciproque de l'aldéhyde correspondante et d'une dissolution alcoolique de potasse sous l'influence d'une douce chaleur. C'est ainsi que les hydrures de benzoïle et de cumyle se transforment, lorsqu'on les place dans ces circonstances, en *alcools benzoïque* et *cuminique;* il se produit, en outre, une proportion équivalente d'acides benzoïque et cuminique. Ces transformations peuvent s'expliquer de la manière la plus nette au

moyen des équations suivantes :

$$\underbrace{2(C^{14}H^{6}O^{2})}_{\text{Hydr. de benzoïle.}} + KO, HO = C^{14}H^{5}O^{3}, KO + \underbrace{C^{14}H^{8}O^{2}}_{\text{Alc. benzoïq.}},$$

$$\underbrace{2(C^{20}H^{12}O^{2})}_{\text{Hydr. de cumyle.}} + KO, HO = C^{20}H^{11}O^{3}, KO + \underbrace{C^{20}H^{14}O^{2}}_{\text{Alc. cuminiq.}}.$$

Ces alcools se dédoublent sous l'influence des réactifs en des produits analogues à ceux que fournit l'alcool ordinaire ; la seule différence consiste dans la plus grande complexité de leur molécule, et, par suite, dans la plus grande difficulté qu'on éprouve à réaliser ces combinaisons.

CINQUANTE-DEUXIÈME LEÇON.

ACIDES VOLATILS DÉRIVÉS DES ALCOOLS PAR OXYDATION.

Acides volatils à 4 équivalents d'oxygène dérivés de l'alcool vinique et de ses homologues $C^{2m}H^{2m+2}$. — Acide formique. — Acide acétique. — Acide propionique. — Acide butyrique. — Acide valérianique. — Acide caproïque. — Acide œnanthylique. — Acide caprylique. — Acide pélargonique. — Acide rutique. — Acide éthalique, ou palmitique. — Acide margarique. — Acide stéarique. = Acides volatils à 4 équivalents d'oxygène dérivés d'alcools représentés par la formule générale $C^{2m}H^{2m}O^2$. = Acide acrylique. — Acide angélique. — Acides oléique et élaïdique. = Acides aromatiques. — Acide benzoïque. — Acide toluique. — Acide cuminique. — Acide salicylique. — Considérations sur les acides anhydres.

---

§ 1095. A chaque alcool correspond un acide particulier, n'en différant que par 2 molécules d'hydrogène en moins et par 2 molécules d'oxygène en plus. La conversion de chaque alcool en son acide correspondant peut s'opérer à l'aide de deux méthodes générales. La première consiste à mettre en présence les vapeurs de l'alcool et l'oxygène atmosphérique sous l'influence du noir de platine, de certains corps poreux ou de ferments particuliers; dans la seconde, on fait réagir la chaux potassée sur l'alcool à une température de 200 à 240 degrés. Ces deux réactions s'expliquent au moyen des équations suivantes :

$$C^m H^{m+2} O^2 + 4O + Pt = Pt + 2HO + C^m H^m O^4,$$

$$C^m H^{m+2} O^2 + (KO, HO) = C^m H^{m-1} O^3, KO + 4H.$$

Nous allons passer successivement en revue ces différents acides, en leur donnant une attention d'autant plus marquée, qu'ils présentent une plus grande importance.

ACIDE FORMIQUE.

§ 1096. Cet acide, entrevu par Margraff vers le milieu du dernier siècle, ne fut bien connu que depuis les travaux de Berzelius, Göbel et Dœbereiner. On le rencontra, pour la première fois, dans les fourmis rouges : c'est de là qu'il tire son nom.

On peut l'obtenir en distillant ces insectes avec de l'eau, saturant la liqueur acide recueillie dans le récipient par du carbonate de soude, évaporant à sec et distillant le sel avec de l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau.

Cette méthode est barbare, et ne fournit d'ailleurs qu'une faible quantité de produits. On le prépare aujourd'hui de la manière la plus commode en faisant réagir un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse ou d'acide sulfurique et de bichromate de potasse sur un grand nombre de substances organiques, telles que les acides citrique, tartrique, la mannite, le sucre, la gomme, l'amidon, etc.

La distillation sèche de l'acide oxalique fournit également de l'acide formique; mais de tous les moyens qu'il est possible de mettre en œuvre pour obtenir cet acide, le meilleur est sans contredit celui qu'a publié récemment M. Berthelot, et qui consiste à soumettre à l'action d'une douce chaleur un mélange d'acide oxalique et de glycérine.

M. Berthelot propose d'opérer de la manière suivante :

On introduit dans une cornue de 2 à 3 litres,

1 kilogramme d'acide oxalique du commerce;
1 kilogramme de glycérine sirupeuse;
100 à 200 grammes d'eau.

On adapte un récipient à la cornue, et l'on chauffe cette dernière à l'aide de quelques charbons, en ayant soin de ne pas dépasser la température de 100 degrés. Bientôt une vive effervescence se déclare, et de l'acide carbonique pur se dégage. Au bout de douze à quinze heures environ, tout l'acide oxalique est décomposé; la moitié de son carbone s'est dégagée sous forme d'acide carbonique; une petite quantité d'eau chargée d'acide formique a distillé, tandis que la presque totalité de cet acide reste dans la cornue, dissous dans la glycérine inaltérée.

On verse alors dans la cornue $\frac{1}{2}$ litre d'eau, puis on distille en remplaçant ce liquide au fur et à mesure qu'il se volatilise, et l'on continue l'opération jusqu'à ce qu'on ait recueilli 6 à 7 litres de liquide distillé. A ce moment, la totalité de l'acide formique a passé dans le récipient; on le traite par le carbonate de plomb, puis on fait cristalliser le formiate, qu'on décompose ensuite par l'acide sulfhydrique.

Trois kilogrammes d'acide oxalique du commerce ont fourni par ce procédé 1^k,05 d'acide formique au maximum de concentration, résultat qui se confond sensiblement avec celui qu'indique la théorie.

L'acide cyanhydrique peut encore se transformer en acide formique sous l'influence de l'eau et des acides puissants, ainsi que l'exprime l'équation suivante. On a, en effet,

$$C^2AzH + A, HO + 4HO = \bar{\bar{A}}, AzH^4O + C^2HO^3, HO.$$

Les bases alcalines se comporteraient d'une manière analogue.

Enfin, tout récemment, M. Berthelot a reconstitué l'acide formique de toutes pièces en chauffant, pendant plusieurs jours, dans des ballons de $\frac{1}{2}$ litre de capacité et scellés à la lampe, de l'oxyde de carbone, avec de l'hydrate de potasse légèrement humecté. Au bout d'une soixantaine d'heures, l'oxyde de carbone est entièrement absorbé : sa transformation en acide formique est complète. En effet, on a

$$C^2O^2 + 2HO = C^2H^2O^4.$$

§ 1097. L'acide formique possède une odeur piquante, aigrelette, semblable à celle des fourmis qu'on irrite : on ne le connait qu'uni à 1 molécule d'eau. Dans cet état il est liquide, incolore, fortement acide et très-corrosif; une goutte qu'on dépose à la surface de la peau fait naître en effet bientôt une ampoule qui se remplit d'un pus visqueux. Il bout à 100 degrés comme l'eau. Sa densité est égale à 1,117.

L'acide formique réduit par l'ébullition les nitrates de mercure et d'argent. Il se dégage de l'acide carbonique.

Les acides oxygénants convertissent l'acide formique en eau et acide carbonique. L'acide sulfurique le décompose avec dégagement d'oxyde de carbone pur. On a

$$SO^3, HO + C^2HO^3, HO = SO^3, 3HO + C^2O^2.$$

L'acide formique décompose l'acétate de plomb et produit du formiate de plomb qui se dépose sous forme d'aiguilles cristallines.

§ 1098. Les formiates sont tous solubles dans l'eau et décomposables par la chaleur. Ils réduisent les sels d'argent et de mercure. L'acide sulfurique les décompose en dégageant de l'oxyde de carbone pur.

Les formiates de potasse, de soude, d'alumine sont très-solubles : celui de plomb exige 36 parties d'eau pour se dissoudre. Le formiate d'argent est très-peu stable; néanmoins, on peut l'obtenir en dissolvant l'oxyde d'argent dans l'acide formique à une douce chaleur.

Le formiate d'ammoniaque éprouve, sous l'influence d'une température de 200 degrés, une décomposition bien remarquable; il se transforme entièrement en eau et acide cyanhydrique, ainsi qu'on peut le voir par l'équation suivante :

$$C^2HO^3, AzH^4O = 4HO + C^2AzH.$$

ACIDE ACÉTIQUE.

§ 1099. L'acide acétique est connu depuis les temps les plus reculés. C'est l'un des acides organiques les plus importants, tant en raison de ses applications industrielles, que parce qu'il se produit presque constamment dans les divers traitements qu'on fait subir aux matières organiques.

On le rencontre dans la séve de presque toutes les plantes et dans quelques liquides de l'économie animale.

L'acide au maximum de concentration est solide jusqu'à + 17 degrés; à cette température il fond, et bout à 120 degrés. Son odeur est caractéristique, acide et suffocante; lorsqu'elle est délayée dans beaucoup d'air, elle est agréable. Sa saveur est mordante; il est très-caustique et rougit fortement la teinture de tournesol. Il attire l'humidité de l'air, il se mêle en toutes proportions avec l'eau, l'alcool, l'éther et quelques huiles essentielles. Il dissout le camphre et quelques résines. Il possède la formule

$$C^4H^4O^4 = C^4H^3O^3, HO = 4 \text{ vol. vap.}$$

Quand on mélange cet acide avec de l'eau pure, on obtient un volume moindre que la somme des volumes d'acide et d'eau pris

séparément, et, de plus, ce mélange possède une densité plus grande que l'acide acétique concentré.

Celui de ces mélanges qui possède la densité maximum 1,07, bout à 104 degrés; il renferme 77,2 d'acide acétique le plus concentré et 22,8 d'eau; il correspond à la formule

$$C^4H^3O^3 + 3HO.$$

L'acide acétique, au maximum de concentration, distille sans altération. Si l'on fait passer sa vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge vif, il se décompose en acide carbonique, eau et *esprit pyro-acétique* ou *acétone*.

La vapeur d'acide acétique s'enflamme par l'approche d'un corps en ignition et brûle avec une flamme bleue.

Les acides oxygénants attaquent à peine l'acide acétique. L'acide sulfurique concentré se mélange avec lui; quand on chauffe, la masse noircit, et il se dégage de l'acide sulfureux.

Le chlore à froid et dans l'obscurité n'exerce aucune action sur l'acide acétique; mais, sous l'influence des rayons solaires, l'hydrogène de l'acide est enlevé et remplacé par un nombre égal d'équivalents de chlore. On obtient comme produit final l'acide chloracétique, qui est représenté par

$$C^4Cl^3O^3,\ HO = 4 \text{ vol. vap.}$$

Lorsqu'on distille l'acide acétique concentré sur un excès de base alcaline, de baryte par exemple, il se forme de l'acide carbonique qui se fixe sur la base, et il se dégage du gaz des marais pur. La réaction est nette; on a

$$C^4H^4O^4 + 2BaO = 2(CO^2,\ BaO) + C^2H^4.$$

Si l'on soumet l'acide chloracétique au même traitement, il se forme encore un carbonate, et du chloroforme se dégage; ce qu'on explique ainsi :

$$C^4HCl^3O^4 + 2BaO = 2(CO^2,\ BaO) + C^2HCl^3.$$

§ **1100.** J'ai signalé, relativement à la vapeur acétique, une anomalie singulière que m'ont offert tous les acides de ce groupe. Si l'on détermine, en effet, la densité de cette vapeur à 150 degrés, c'est-à-dire à 30 degrés au-dessus de son point d'ébullition, ainsi

qu'on a coutume de le faire pour toutes les substances volatiles, on trouve un nombre qui correspond à 3 volumes de vapeur, contrairement à ce qu'on observe avec tous les corps les mieux définis dont l'équivalent représente 4 volumes. Effectue-t-on de nouvelles déterminations à des températures croissantes, on obtient des nombres qui deviennent de plus en plus petits jusqu'à ce qu'on ait atteint une température de 120 degrés au-dessus de celle du point d'ébullition de l'acide, terme à partir duquel on obtient des nombres constants qui correspondent à 4 volumes de vapeur. C'est ce dont vous pourrez facilement vous convaincre à l'inspection du tableau suivant :

Acide acétique cristallisable..... $C^4H^4O^4$.

Température de la vapeur.	Densité cherchée.
124 degrés	3,194
130 »	3,105
140 »	2,907
152 »	2,727
162 »	2,583
170 »	2,480
180 »	2,438
190 »	2,378
200 »	2,248
219 »	2,132
231 »	2,101
240 »	2,090
252 »	2,090
272 »	2,088
295 »	2,083
308 »	2,085
321 »	2,083
317 »	2,085
336 »	2,082

§ 1101. L'acide acétique, au maximum de concentration, s'obtient en faisant réagir l'acide sulfurique concentré et pur sur l'acétate de soude desséché. En plaçant les matières dans une cornue de verre à laquelle on adapte une allonge et un récipient bitubulé, l'acide vient se condenser dans ce dernier. Il faut mettre de côté le

premier tiers passé à la distillation, c'est l'acide le plus faible, le reste étant refroidi donne des cristaux qu'on fait égoutter avec soin: on obtient ainsi l'acide pur.

Dans les pharmacies, on s'est pendant longtemps procuré de l'acide acétique concentré qu'on désignait sous le nom de *vinaigre radical*, en soumettant à la distillation l'acétate de protoxyde de cuivre.

Dans les arts on prépare l'acide acétique sur une grande échelle, soit par l'oxydation des liqueurs alcooliques, soit par la distillation du bois.

Dans le premier cas, on introduit dans de grands cuviers des vins de mauvaise qualité, pauvres en alcool et riches en principes de nature albumineuse, tels que les vins de l'Orléanais, puis on les abandonne au contact de l'atmosphère; en y ajoutant de la levûre de bière, on rend leur oxydation plus prompte. Celle-ci se trouve surtout activée lorsqu'on ajoute au vin une substance mucilagineuse, qui se sépare pendant la fermentation acide des liqueurs alcooliques, et à laquelle on donne le nom de *mère de vinaigre*. On obtient de la sorte un produit très-impur, employé comme vinaigre de table dans l'économie domestique, et qu'il serait nécessaire de soumettre à des manipulations particulières pour en retirer l'acide acétique pur.

Un mélange d'alcool et d'eau s'oxyde bien plus lentement au contact de l'air, même en présence de la levûre de la bière, que ne le fait le vin. On peut néanmoins rendre cette absorption d'oxygène assez rapide en opérant de la manière suivante :

On introduit dans de grands tonneaux (*fig.* 250), dont la partie supérieure est munie d'un double fond, des copeaux de hêtre sur lesquels on fait tomber goutte à goutte la liqueur alcoolique; à cet effet, on dispose dans des trous, qui ont été pratiqués en très-grand nombre dans le fond supérieur, des bouts de ficelle qui se trouvant retenus par des nœuds les bouchent imparfaitement. La liqueur alcoolique, s'infiltrant le long de ces ficelles, tombe goutte à goutte sur les copeaux, qui présentent une surface considérable à l'action oxydante de l'air. Des trous pratiqués à la partie inférieure du tonneau et à la partie supérieure, près du double fond, déterminent, par suite de la chaleur qui se développe dans la masse, un renouvellement continuel d'air et favorisent ainsi l'oxydation.

Un robinet établi à la partie inférieure du tonneau permet de faire

Fig. 250.



écouler de temps en temps le liquide qui s'y est rassemblé; en le remettant dans la cuvette supérieure, et répétant plusieurs fois cette opération, on parvient à déterminer d'une manière assez rapide la conversion complète de l'alcool en acide acétique. La présence de l'acide acétique facilite elle-même cette transformation; c'est pour cette raison qu'on imbibe les copeaux de cet acide avant de commencer l'opération. Il est important, en outre, que la température puisse s'élever jusqu'à 30 ou 35 degrés, l'acétification se trouve ainsi singulièrement facilitée.

Pour retirer des liqueurs précédentes l'acide acétique qui y est contenu, on sature la liqueur acide par du carbonate de soude, on purifie par la cristallisation l'acétate obtenu, puis on le décompose par l'acide sulfurique. En employant de l'acétate de soude complétement sec et de l'acide sulfurique au maximum de concentration, on obtient de l'acide acétique monohydraté.

On prépare aujourd'hui dans les arts des quantités énormes d'acide acétique au moyen des liqueurs acides qui se produisent dans la distillation du bois. Cette distillation fournit des produits très-nombreux, les uns gazeux, les autres liquides; on ob-

tient en outre un résidu charbonneux abondant. C'est dans la portion aqueuse du liquide distillé que se trouve l'acide acétique mélangé avec de l'esprit-de-bois, et quelques autres principes solubles; cette liqueur retient, en outre, une certaine quantité de goudron dissous à la faveur de l'acide acétique. Pour en isoler l'acide à l'état de pureté complète, on rectifie ce liquide au bain-marie, afin d'en séparer l'esprit-de-bois, puis on le sature avec du carbonate de soude, ce qui détermine la séparation d'une certaine quantité de la matière goudronneuse. L'acétate de soude impur, fortement coloré en brun, est soumis à l'action d'une température de 250 degrés, qui ne lui fait subir aucune altération, mais qui détruit le goudron d'une manière complète. En reprenant ce résidu par l'eau, il se sépare une matière charbonneuse, et l'on obtient une liqueur claire qui fournit par l'évaporation des cristaux d'acétate de soude pur. Si ce sel présentait encore une couleur brunâtre, un nouveau grillage suivi d'une cristallisation le priverait entièrement de ses impuretés.

Une fois qu'on s'est procuré de l'acétate de soude pur, on le dessèche de manière à le priver entièrement de son eau de cristallisation, puis on le distille dans une cornue de verre avec un léger excès d'acide sulfurique concentré. L'acide acétique vient se condenser dans un récipient convenablement refroidi. Le produit obtenu de la sorte, étant placé dans de la glace pilée, ne tarde pas à se concréter en une masse blanche cristalline : c'est l'acide acétique au maximum de concentration.

§ 1102. L'acide acétique forme, avec presque tous les oxydes, des sels solubles. Il n'y a que les acétates de molybdène et de tungstène qui soient insolubles, et ceux d'argent et de protoxyde de mercure qui soient très-peu solubles.

Dans les acétates neutres, l'oxygène de l'acide est triple de celui de la base. L'acide acétique forme un assez grand nombre d'oxydes de sels basiques.

Tous les acétates sont décomposés par la chaleur; ceux qui renferment des alcalis ou des terres alcalines laissent un résidu de carbonate, tandis qu'il distille de l'acétone.

La réaction peut s'exprimer ainsi :

$$C^4H^3O^3, RO = CO^2, RO + C^3H^3O.$$

Les acétates des métaux de la deuxième section laissent dégager l'acide acétique avec une extrême facilité sous l'influence de la chaleur.

Les autres acétates fournissent, dans les mêmes circonstances, un mélange d'acide acétique, d'acide carbonique et d'acétone, en laissant pour résidu l'oxyde ou le métal pur.

Lorsque les acétates sont en dissolution, la base passe peu à peu à l'état de carbonate, et la liqueur se recouvre de moisissures verdâtres.

Les acétates sont faciles à reconnaître en raison de l'odeur de vinaigre qu'ils exhalent lorsqu'on les chauffe avec de l'acide sulfurique.

L'acide acétique forme avec la potasse deux sels bien définis, un acétate neutre et un biacétate. On donne naissance au premier en saturant l'acide acétique par le carbonate de potasse. Le second s'obtient en ajoutant à l'acétate sec un excès d'acide acétique concentré, puis évaporant la liqueur; il se dépose alors tantôt sous la forme d'aiguilles ou de lamelles, tantôt sous la forme de prismes aplatis, suivant que l'évaporation est lente ou rapide.

La composition de ces deux sels est représentée par les formules

Acétate neutre........	$C^4H^3O^3$, KO,
Biacétate.............	$C^4H^3O^3$, KO, $C^4H^3O^3$, HO.

L'*acétate de soude* s'obtient en saturant l'acide acétique par le carbonate de soude. Il se dépose par évaporation de sa dissolution sous la forme de gros prismes rhomboïdaux obliques, qui s'effleurissent à l'air.

La composition de ce sel est exprimée par la formule

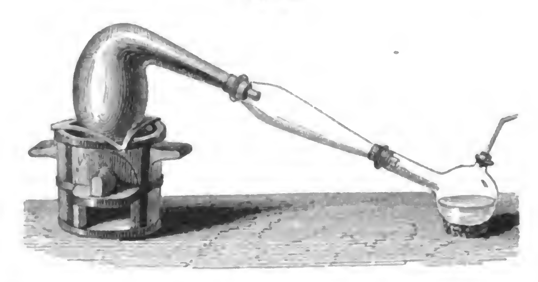
$$C^4H^3O^3, NaO + 6HO.$$

L'*acétate de chaux* s'obtient en saturant l'acide acétique par le carbonate de chaux. Une évaporation ménagée l'abandonne sous la forme d'aiguilles prismatiques d'un éclat soyeux, qui s'effleurissent rapidement dans un air sec.

La distillation sèche de ce sel fournit de l'*acétone* en abondance. A cet effet, on introduit l'acétate desséché dans une cornue de

grès (*fig.* 251), au col de laquelle on adapte une allonge qui vient


Fig. 251.



se rendre dans un récipient bitubulé que l'on refroidit avec soin. On porte la cornue au rouge sombre, et bientôt on voit apparaître des vapeurs qui se condensent dans le récipient en un liquide jaune. A l'aide de plusieurs rectifications opérées au bain-marie, on en sépare de l'acétone parfaitement pure.

C'est un liquide incolore, très-mobile, d'une densité de 0,982 à 18 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 2,003. Il est inflammable et brûle avec une flamme blanche très-éclairante. Il bout à 56 degrés. Au contact de l'air et des alcalis caustiques, il brunit et se résinifie. Ces mêmes alcalis le décomposent au rouge sombre en carbonate et gaz des marais, ainsi que l'exprime l'équation

$$C^6H^6O^2 + 2(KO, HO) = 2(CO^2, KO) + 2C^2H^4.$$

L'acétone éprouve de la part des acides des métamorphoses fort curieuses, dans lesquelles le cadre limité de ce Cours ne nous permet pas d'entrer.

L'*acétate d'alumine* est employé dans les fabriques de toiles peintes. On le prépare en décomposant l'alun par l'acétate de plomb. Il est incristallisable, gommeux, déliquescent. Sa saveur est fortement astringente. La chaleur le décompose facilement en mettant en liberté de l'acide acétique.

L'*acétate de manganèse* est pareillement employé dans les fabriques de toiles peintes.

L'*acétate de peroxyde de fer*, ou pyrolignite de fer, est employé en teinture pour faire des noirs.

L'*acétate de cuivre* sert à la fabrication du vinaigre radical.

Les *acétates de plomb* sont employés en médecine ou pour la fabrication de la céruse.

L'acétate d'ammoniaque fournit, lorsqu'on le distille avec de l'acide phosphorique anhydre, un liquide très-volatil possédant une odeur cyanhydrique auquel on donne le nom d'*acétonitryle*, et qui purifié présente toutes les propriétés du cyanure de méthyle.

Cette réaction, qu'on peut formuler de la manière suivante :

$$C^4H^3O^3,\ AzH^4O = 4HO + C^4H^3Az,$$

est entièrement analogue à celle que fournit le formiate d'ammoniaque.

Tous les sels ammoniacaux de cette série présentent, du reste, un phénomène semblable, chacun d'eux fournissant l'éther cyanhydrique de l'alcool appartenant au terme immédiatement inférieur. Ce résultat général peut se formuler au moyen de l'équation

$$C^mH^{m-1}O^3,\ AzH^4O = 4HO + C^mH^{m-1}Az,$$
$$C^mH^{m-1}Az = C^2Az,\ C^{m-2}H^{m-1}.$$

§ 1103. Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange à parties égales d'acétate de potasse sec et d'acide arsénieux, il se dégage des gaz qui consistent en acide carbonique, hydrure de méthyle et gaz oléfiant ; il reste pour résidu du carbonate de potasse, et l'on obtient dans le récipient où se condensent les produits de cette distillation, un liquide complexe, renfermant de l'eau, de l'acétone, de l'acide acétique, ainsi qu'un produit huileux très-inflammable, appelé primitivement liqueur de Cadet, du nom du chimiste qui en fit la découverte, et auquel M. Bunsen, à qui l'on en doit une étude complète, a donné le nom de *cacodyle*.

Ce produit, auquel on peut donner naissance par l'action de l'iodure de méthyle sur l'iodure de potassium, peut se représenter par la formule

$$C^8H^{12}As^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

C'est un véritable radical susceptible de former avec l'oxygène, le chlore, le brome, l'iode, le cyanogène, des oxyde, chlorure, iodure, etc., présentant l'analogie la plus parfaite avec les oxyde, chlorure, iodure, etc., formés par les métaux. Ce radical peut

s'unir en trois proportions distinctes à l'oxygène et au soufre, en donnant naissance à des produits qui se comportent, les uns comme des bases à l'égard des acides, et les autres comme des acides à l'égard des bases.

Nous décrirons d'une manière sommaire les propriétés de ce curieux produit, et nous nous contenterons de faire connaître sous forme de tableau ses combinaisons les plus importantes. Ceux d'entre vous qui désireraient avoir de plus amples détails sur ces curieux composés pourront consulter dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome VI, page 167, le Mémoire si remarquable de M. Bunsen.

Le cacodyle pur est un liquide transparent, incolore, plus pesant que l'eau, légèrement visqueux et jouissant à un très-haut degré de la propriété de s'enflammer spontanément à l'air. Son odeur nauséabonde rappelle celle de l'hydrogène arsénié, ses vapeurs sont très-vénéneuses. Il bout à 170 degrés, la densité de sa vapeur a été trouvée égale à 7,1. Il se solidifie à — 6 degrés et cristallise en prismes à base carrée.

Il est à peine soluble dans l'eau; l'alcool et l'éther le dissolvent en forte proportion.

Une chaleur d'environ 400 degrés le décompose en arsenic et en un mélange gazeux formé de 2 volumes de gaz des marais pour 1 volume de gaz oléfiant. C'est ce qu'exprime l'équation

$$C^8 H^{12} As^2 = As^2 + C^4 H^4 + C^4 H^8.$$

Lorsqu'on fait arriver de l'air bulle à bulle dans du cacodyle, il fixe de l'oxygène et se transforme d'abord en oxyde de cacodyle. Si l'on continue à faire arriver de l'air, il se change en acide cacodylique. Le chlore et le brome, en dissolution aqueuse, s'y combinent en donnant naissance à des chlorure et bromure de cacodyle.

Les acides sulfurique et azotique l'attaquent en donnant naissance à des azotate et sulfate de cacodyle.

Le cacodyle et ses divers composés peuvent se formuler de la manière suivante :

Cacodyle libre..............	$C^8 H^{12} As^2$,
Oxyde de cacodyle..........	$C^8 H^{12} As^2 O^2$,
Acide cacodylique..........	$C^4 H^7 As O^4$,

Sulfure de cacodyle.........	$C^8 H^{12} As^2 S^2$,
Acide sulfocacodylique......	$C^4 H^7 As S^4$,
Sulfocacodylates............	$C^4 H^6 M As S^4$,
Chlorure de cacodyle........	$C^4 H^6 As Cl$,
Cyanure de cacodyle........	$C^4 H^6 As Cy$,
Bromure de cacodyle........	$C^4 H^6 As Br$,
Iodure de cacodyle..........	$C^4 H^6 As I$.

ACIDE PROPIONIQUE OU MÉTACÉTIQUE.

§ 1104. Cet acide, découvert par M. Gottlieb, se forme dans plusieurs circonstances que nous allons passer successivement en revue. C'est ainsi qu'on l'obtient en faisant agir un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse sur la métacétone. On l'obtient également par l'action de l'hydrate de potasse sur l'acide angélique, sur le sucre, l'amidon, la gomme, la mannite; par la fermentation de la glycérine et du tartrate de chaux; enfin par l'action de l'acide azotique sur l'acide oléique. Mais, de toutes les méthodes qu'on peut mettre en œuvre pour la préparation de l'acide propionique, la plus intéressante et celle qui le fournit en plus grande abondance et dans le plus grand état de pureté, consiste dans la métamorphose qu'éprouve le cyanure d'éthyle de la part de la potasse, ainsi que nous l'avons indiqué § 1030. En effet, par suite de la décomposition de 3 molécules d'eau, il y a formation d'ammoniaque, tandis que les 3 équivalents d'oxygène mis en liberté, se fixant sur les éléments restants du cyanure, donnent naissance à de l'acide propionique. C'est ce qu'exprime l'équation

$$\underbrace{C^4 H^5, C^2 Az}_{\text{Cyanure d'éthyle.}} + KO + 3 HO = Az H^3 + \underbrace{C^6 H^5 O^3, KO}_{\text{Ac. propionique.}}$$

On introduit dans une cornue tubulée de la potasse en dissolution alcoolique que l'on chauffe, et dans laquelle on fait arriver le cyanure goutte à goutte, en cohobant le liquide distillé tant qu'il possède l'odeur de ce produit; dès qu'il ne présente plus qu'une odeur ammoniacale, on évapore à sec et l'on distille le résidu soit avec de l'acide sulfurique concentré, soit avec de l'acide phosphorique sirupeux. On recueille ainsi de l'acide propionique, qu'on amène à l'état de pureté par de nouvelles rectifications.

Ainsi préparé, l'acide propionique cristallise en feuillets incolores. L'eau le dissout en proportions considérables; il en est de même de l'alcool. Il bout à 140 degrés. Sa saveur fortement acide rappelle à la fois celle de l'acide butyrique et de l'acide acrylique. Il forme avec les bases des sels solubles et généralement cristallisables.

La composition de l'acide propionique est représentée par la formule

$$C^6 H^6 O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Le dernier mode de production de l'acide propionique est remarquable par sa généralité. En effet, tout éther cyanhydrique appartenant à un alcool donné fournit, lorsqu'on le traite par la potasse, un acide appartenant à l'alcool du terme qui le suit, résultat qu'on peut exprimer au moyen de l'équation générale

$$C^m H^{m+1} C^2 Az + KO + 3 HO = Az H^3 + C^{m+2} H^{m+1} O^3, KO.$$

ACIDE BUTYRIQUE.

§ 1105. Cet acide se rencontre dans la nature, tantôt à l'état libre, tantôt en combinaison avec des bases minérales, tantôt uni à la glycérine. Plusieurs réactions chimiques donnent également naissance à ce produit. C'est ainsi qu'on observe sa formation dans la distillation des matières animales avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse ou de bichromate de potasse. Ces mêmes matières paraissent également susceptibles de se transformer en acide butyrique, lorsqu'on les abandonne à la décomposition spontanée au contact de l'atmosphère.

Mais de tous les modes de production le plus curieux et le plus important, au point de vue de sa préparation, consiste dans les métamorphoses que les matières sucrées et amylacées éprouvent de la part du fromage ou du gluten en décomposition. Ces substances se changent d'abord en acide lactique par un simple jeu d'isomérie, puis finalement en acide butyrique, en dégageant tout à la fois de l'acide carbonique et de l'hydrogène, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$C^{12} H^{12} O^{12} = C^8 H^8 O^4 + 4 CO^2 + 4 H.$$

Quel que soit son mode de production, l'acide butyrique pur

présente les propriétés suivantes : c'est un liquide incolore, très-limpide et très-mobile, dont l'odeur rappelle tout à la fois celle de l'acide acétique et du beurre rance ; sa saveur est âcre et brûlante ; il se dissout en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il bout vers 160 degrés et distille sans altération. Sa vapeur est inflammable et brûle avec une flamme bleue. Un froid de — 20 degrés ne le fait pas changer d'état ; mais le mélange d'acide carbonique solide et d'éther le transforme en une masse solide cristalline formée de larges lames. La densité de cet acide est de 0,988 à 0 degré ; la densité de sa vapeur, prise à 100 degrés au-dessus de son point d'ébullition, a été trouvée égale à 3,7.

L'acide sulfurique concentré n'altère pas l'acide butyrique à froid, il ne l'attaque que faiblement même à chaud.

L'acide azotique le dissout à froid sans l'altérer ; par une longue ébullition il le transforme en acide succinique. Cette réaction curieuse, observée par M. Dessaignes, peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Ac. butyriq.}} + 6O = \underbrace{C^8H^6O^8}_{\text{Ac. succiniq.}} + 2HO.$$

L'acide butyrique absorbe rapidement le chlore en donnant naissance à de nouveaux acides qui en dérivent par la substitution d'une certaine quantité de chlore à une proportion équivalente d'hydrogène.

Le perchlorure de phosphore le convertit en chlorure de butyryle ; il se produit en même temps de l'acide chlorhydrique et de l'oxychlorure de phosphore, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Ac. butyriq.}} + PhCl^5 = \underbrace{C^8H^7ClO^2}_{\text{Chlorure de butyryle}} + \underbrace{PhCl^3O^2}_{\text{Chloroxyde de phosphore.}} + ClH.$$

Les butyrates alcalins se décomposent à la distillation sèche, en donnant naissance à un produit très-volatil doué d'une odeur spiritueuse, analogue à l'acétone, auquel on a, pour cette raison, donné le nom de *butyrone*. Si l'on distille un mélange de butyrate alcalin et d'acide arsénieux, on obtient un produit arsenical doué d'une odeur très-fétide, qui paraît être l'analogue du cacodyle dans la série propylique.

La composition de l'acide butyrique est exprimée par la formule

$$C^8 H^8 O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDE VALÉRIQUE.

§ 1106. Cet acide, qu'on extrait de la racine de valériane, se rencontre dans la racine d'angélique, dans les baies mûres et dans l'écorce du *Viburnum opulus*. M. Chevreul a signalé son existence dans l'huile de marsouin. La gélatine, la fibrine, l'albumine et la caséine en fournissent également lorsqu'on les distille avec un mélange d'acide sulfurique et de chromate de potasse ou de bioxyde de manganèse; enfin ces mêmes substances azotées paraissent fournir de l'acide valérique, lorsque, abandonnées à elles-mêmes, elles sont soumises à la fermentation putride.

Lorsqu'on veut se procurer l'acide valérique en quantité considérable et d'une manière facile, on a recours à l'alcool amylique, cette substance présentant à l'égard de l'acide valérique les mêmes relations que l'alcool ordinaire à l'égard de l'acide acétique. Cette transformation de l'alcool amylique en acide valérique peut se faire soit au moyen d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, soit par l'intervention simultanée de l'air et du noir de platine, soit enfin en chauffant à 200 degrés un mélange de 1 partie d'alcool amylique et de 10 parties de chaux potassée.

Quelle que soit la méthode qu'on ait employée pour la préparation de l'acide valérique, ce composé se présente sous la forme d'un liquide très-fluide, incolore, d'une odeur acide et persistante qui rappelle celle du fromage pourri; sa saveur est acide et piquante. Il produit une tache blanche sur la langue, phénomène que présente l'acide butyrique et qu'offrent plusieurs autres acides de cette série. Sa densité est de 0,937 à 16 degrés. La densité de sa vapeur est de 3,68. Il bout à 176 degrés. Cette vapeur présente les mêmes anomalies que celle des acides précédents.

L'acide valérique se dissout dans 30 parties d'eau à la température ordinaire; il forme avec ce liquide un hydrate défini. L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions; il en est de même de l'acide acétique concentré. Les valérates alcalins, soumis à la distillation sèche, se décomposent en donnant un composé qui correspond à l'acétone, et qu'on désigne pour cette raison sous le

nom de *valérone;* il se produit en même temps une certaine quantité d'aldéhyde valérique.

Au rouge, les vapeurs d'acide valérique se décomposent, en présence des bases alcalines, en carbonate et en une série de carbures d'hydrogène polymères du gaz oléfiant.

Le chlore transforme l'acide valérique en de nouveaux produits dérivés par substitution, qui présentent avec lui les analogies les plus manifestes.

Le valérate de potasse est décomposé par un courant galvanique. Il se dégage un gaz qui consiste en hydrogène, acide carbonique et butène; il se rend en même temps à la surface du liquide une substance huileuse, d'une odeur éthérée, formée pour la plus grande partie d'un carbure d'hydrogène, qu'on désigne sous le nom de *valyle*. Les différents acides de ce groupe fournissent, lorsqu'on les électrolyse, des résultats semblables.

La composition de l'acide valérique est représentée par la formule

$$C^{10}H^{10}O^{4} = 4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDE CAPROÏQUE.

§ 1107. Cet acide se rencontre à l'état de combinaison avec la glycérine, soit dans le beurre de vache et de chèvre, soit dans l'huile de coco; c'est de ces substances qu'on l'extrait par des procédés dont il serait trop long de donner ici la description. On peut l'obtenir très-facilement au moyen du cyanure d'amyle, en décomposant ce produit par une dissolution alcoolique de potasse; il se dégage du gaz ammoniac en abondance, et l'on obtient un résidu de caproate qui se prend en masse cristalline par le refroidissement. Ce sel ayant été dissous dans une petite quantité d'eau, on y ajoute un léger excès d'acide sulfurique qui met en liberté l'acide caproïque. Le produit brut est soumis à la distillation; on met à part les portions qui distillent entre 198 et 200 degrés; celles-ci constituent l'acide caproïque pur.

L'acide caproïque est un liquide incolore, huileux, dont l'odeur rappelle à la fois celle du vinaigre et de la sueur; sa saveur, acide et piquante, présente un arrière-goût douceâtre. Sa densité est de 0,930 à 15 degrés; la densité de sa vapeur est de 4,26. Il bout à 200 degrés. L'acide caproïque exige pour se dissoudre environ

100 parties d'eau ; l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

Les caproates alcalins se décomposent à la manière des acétates en fournissant des produits analogues.

La composition de l'acide caproïque est représentée par la formule

$$C^{12}H^{12}O^{4} = 4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDE ŒNANTHILIQUE.

§ 1108. Cet acide se produit en quantité notable par l'action de l'acide azotique du commerce sur la plupart des matières grasses ; mais l'huile de ricin le fournit en quantité plus abondante que les autres.

A cet effet, on chauffe l'huile de ricin avec l'acide azotique dans une cornue spacieuse ; il se manifeste au début une action très-énergique : dès que le dégagement des vapeurs nitreuses vient à cesser, on retire la cornue du feu ; on trouve alors dans le récipient une huile mélangée d'acide azotique et d'eau ; on sépare l'huile au moyen d'une pipette, on la lave avec de l'eau, puis on la soumet à la distillation, après l'avoir préalablement séchée sur de l'acide phosphorique anhydre.

Ce même acide s'obtient par l'oxydation directe de l'aldéhyde œnanthilique.

L'acide œnanthilique est une huile incolore, très-limpide, d'une odeur aromatique agréable et d'une saveur âcre et acide. Peu soluble dans l'eau, il se dissout dans l'alcool et l'éther en toutes proportions. Il bout vers la température de 220 degrés en laissant un léger résidu charbonneux.

La composition de l'acide œnanthilique est représentée par la formule

$$C^{14}H^{14}O^{4} = 4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDE CAPRYLIQUE.

§ 1109. Cet acide, qu'on rencontre dans le beurre de vache, dans celui de chèvre, dans l'huile de coco, dans le fromage et dans plusieurs matières grasses odorantes, s'obtient facilement par l'oxydation de l'alcool caprylique ; il existe, en effet, entre ces deux sub-

tances une relation fort simple entièrement comparable à celle qu'on observe entre l'alcool et l'acide acétique.

L'acide caprylique est un liquide huileux, possédant à la température ordinaire une odeur de sueur qui s'exalte sous l'influence de la chaleur. A la température de 10 degrés, il cristallise en fines aiguilles; l'acide solide fond vers 14 degrés, et par le refroidissement il se forme de larges feuillets qui ressemblent à la cholesterine. Sa densité à l'état liquide est de 0,990 à 20 degrés; la densité de sa vapeur est de 5,31. Il bout à 240 degrés. A peine soluble dans l'eau, l'acide caprylique se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{16}H^{16}O^{4} = 4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDE PÉLARGONIQUE.

§ 1110. Cet acide, extrait pour la première fois des feuilles du géranium, se prépare avec la plus grande facilité par l'oxydation de l'essence de rue opérée au moyen de l'acide azotique du commerce. A cet effet, on introduit dans un grand ballon de verre 1 partie d'essence de rue et 2 $\frac{1}{2}$ parties environ d'acide azotique ordinaire, puis on chauffe au moyen de quelques charbons. La réaction, très-vive au début, se calme peu à peu, et bientôt les vapeurs rouges qui s'étaient manifestées d'abord en grande abondance, finissent par disparaître presque complétement; à cette époque on arrête l'opération. On décante l'huile acide, on la lave avec de l'eau, puis on la traite par une lessive de potasse caustique, afin de séparer une petite quantité d'une huile neutre très-âcre qui l'accompagne presque toujours. On décompose la dissolution du sel potassique par l'acide sulfurique, qui met en liberté l'acide pélargonique impur; on lave ce dernier, puis on le purifie par la distillation.

A l'état de pureté, l'acide pélargonique est une huile incolore, d'une odeur faible et désagréable, qui rappelle celle de l'acide butyrique. Il se prend par le froid en une masse cristalline.

A peine soluble dans l'eau, il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Il bout à la température de 260 degrés et distille sans éprouver d'altération.

Sa composition est représentée par la formule

$$C^{18}H^{18}O^{4} = 4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDE RUTIQUE.

§ 1111. Lorsqu'on modère l'action de l'acide azotique sur l'essence de rue, il se forme, outre l'acide pélargonique, un acide plus riche en carbone, bouillant vers 280 degrés, qui ne diffère de l'essence que par 2 équivalents d'oxygène en plus, auquel j'ai donné le nom d'*acide rutique* et qui paraît être isomérique de l'acide caprique retiré du beurre par M. Chevreul.

La composition de cet acide est représentée par la formule

$$C^{20}H^{20}O^{4} = 4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDE ÉTHALIQUE OU PALMITIQUE.

§ 1112. Cet acide, qu'on rencontre souvent à l'état libre dans l'huile de palme exposée longtemps au contact de l'air, s'obtient par l'action réciproque de l'éthal ou de l'acide oléique et de la potasse en fusion. Dans le premier cas, l'éthal se transforme tout entier en acide éthalique avec dégagement d'hydrogène. Avec l'acide oléique, outre l'acide éthalique et l'hydrogène, il se produit une certaine quantité d'acide acétique. Ces réactions peuvent facilement s'expliquer au moyen des équations suivantes :

$$\underbrace{C^{32}H^{34}O^{2}}_{\text{Ethal.}} + KO,\ HO = \underbrace{C^{32}H^{31}O^{3},\ KO}_{\text{Acide éthalique.}} + 4H,$$

$$\underbrace{C^{36}H^{34}O^{4}}_{\text{Ac. oléique.}} + 2(KO,\ HO) = \underbrace{C^{32}H^{31}O^{3},\ KO}_{\text{Acide éthalique.}} + C^{4}H^{3}O^{3},\ KO + 2H.$$

L'acide éthalique est un corps solide, incolore, inodore, et plus léger que l'eau. Insoluble dans ce liquide, il se dissout en quantité considérable dans l'alcool et l'éther bouillants. Saturées, ces dissolutions se prennent en masse par le refroidissement; étendues, au contraire, elles laissent cristalliser l'acide sous la forme d'aiguilles fines qui se disposent en aigrettes. Il fond à 62 degrés et se prend par le refroidissement en une masse formée de paillettes brillantes et d'aspect nacré. D'après M. Fremy, l'acide pal-

mitique qui a été chauffé à 250 degrés, tout en conservant la même composition et les mêmes propriétés, affecterait une forme cristalline différente en se séparant de sa dissolution alcoolique.

La composition de l'acide éthalique est représentée par la formule

$$C^{32}H^{32}O^{4}.$$

ACIDE MARGARIQUE.

§ 1113. Cet acide se produit par la saponification des matières grasses qui renferment de la margarine. On peut à cet effet employer, soit de la graisse d'homme, soit des huiles végétales, en ayant soin, dans ce dernier cas, de les exposer préalablement au froid, afin de séparer la partie concrète qu'on débarrasse d'une nouvelle quantité du produit liquide qui l'accompagne par l'expression entre des matières absorbantes. Lors donc qu'on s'est procuré de la margarine à peu près pure, on la fait bouillir avec une lessive de potasse jusqu'à ce qu'elle soit complétement attaquée. On étend alors la liqueur d'eau et l'on y ajoute une dissolution concentrée de sel marin; on détermine ainsi la séparation d'un margarate alcalin, celui-ci n'étant pas sensiblement soluble dans une liqueur qui renferme un excès de chlorure de sodium. Le savon étant bien desséché par une longue exposition au bain-marie, on le broie, puis on le fait macérer pendant vingt-quatre heures dans le double de son poids d'alcool; on le jette sur un filtre et on le lave avec une nouvelle quantité de ce liquide. Le produit qui reste sur le filtre renfermant toujours une petite quantité d'oléate, M. Chevreul conseille de le faire dissoudre dans 200 fois son poids d'alcool bouillant et d'abandonner la liqueur à un refroidissement gradué. Le margarate se dépose alors peu à peu sous la forme de paillettes nacrées qu'on peut purifier par une nouvelle cristallisation. En décomposant le margarate alcalin par un excès d'acide chlorhydrique bouillant, l'acide margarique vient se rendre à la surface sous forme d'une huile qui se concrète par le refroidissement. On le purifie par des lavages à l'eau, puis par des cristallisations dans l'alcool.

On peut suivre une autre méthode pour extraire l'acide margarique du savon formé par la graisse d'homme ou par l'huile d'olive. Celle-ci consiste à précipiter la dissolution du savon de potasse

par un sel de plomb et à épuiser le précipité lavé et séché par l'éther qui dissout l'oléate, sans toucher au margarate, en traitant ce résidu par un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique bouillants, on obtient un dépôt de chlorure de plomb, tandis que l'acide margarique dissous dans l'alcool bouillant s'en sépare en partie par le refroidissement, en partie par l'évaporation.

A l'état de pureté, l'acide margarique fond à 60 degrés et se prend par le refroidissement en aiguilles brillantes qui s'enchevêtrent les unes dans les autres. Insoluble dans l'eau, il se dissout en forte proportion dans l'alcool et l'éther. Ces dissolutions rougissent faiblement la teinture de tournesol, décomposent les carbonates alcalins et abandonnent l'acide par l'évaporation sous la forme d'aiguilles nacrées.

Distillé avec l'acide phosphorique anhydre, l'acide margarique donne une grande quantité d'un corps entièrement neutre.

Traité par l'acide sulfurique concentré, l'acide margarique se dissout; la liqueur, suivant qu'elle est traitée par l'eau froide ou par l'eau chaude, laisse séparer deux nouveaux acides auxquels M. Fremy donne les noms d'*acide métamargarique* et d'*acide hydromargarique*.

Lorsqu'on distille l'acide margarique, une grande partie passe inaltérée, surtout lorsqu'on opère sur de petites quantités de matière. Si l'on en distille beaucoup, au contraire, il se dégage de l'acide carbonique en même temps qu'il se forme une substance neutre présentant l'aspect d'écailles d'un éclat nacré, à laquelle on donne le nom de *margarone*. Cette substance se forme en quantité beaucoup plus considérable lorsqu'on distille l'acide margarique en présence d'un excès de chaux.

La composition de l'acide margarique est représentée par la formule

$$C^{34}H^{34}O^{4}.$$

ACIDE STÉARIQUE.

§ 1114. L'acide stéarique, dont on doit la découverte à M. Chevreul, s'obtient par la saponification de la partie concrète du suif au moyen des alcalis. Ce savon étant obtenu par la méthode ordinaire, on le fait dissoudre dans 6 à 8 parties d'eau chaude, puis on ajoute à la dissolution 40 à 50 parties d'eau froide, et l'on

abandonne le liquide à lui-même à une température de 10 à 15 degrés. Il se sépare ainsi une substance nacrée formée d'un mélange de bistéarate et de bimargarate de potasse. On la recueille sur un filtre et on la lave. Ce précipité, séché convenablement, est dissous à la température de l'ébullition par de l'alcool à $\frac{82}{100}$, qui laisse déposer en se refroidissant la majeure partie du bistéarate. Celui-ci, purifié par plusieurs cristallisations, est enfin décomposé par l'acide chlorhydrique.

A l'état de pureté, l'acide stéarique est incolore, inodore et insipide. Suivant M. Chevreul, il fond à 70 degrés et se prend par le refroidissement en aiguilles blanches et brillantes. Insoluble dans l'eau, il se dissout aisément dans l'alcool et mieux encore dans l'éther.

Soumis à la distillation en petite quantité, il ne s'altère pas sensiblement; en masse, il éprouve une altération profonde, laisse dégager de l'acide carbonique et donne des hydrogènes carbonés ainsi qu'une substance solide neutre, à laquelle on donne le nom de *stéarone*.

L'acide azotique concentré l'altère; à la température de l'ébullition, il se dégage des vapeurs rutilantes, et l'on obtient une série d'acides solides homologues de l'acide oxalique, ainsi qu'une série d'acides liquides homologues de l'acide formique.

L'acide phosphorique anhydre chauffé avec l'acide stéarique l'altère profondément; on obtient une matière gélatineuse insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'éther, cristallisant fort mal, et fusible entre 55 et 60 degrés. Ce corps paraît ne différer de l'acide stéarique que par les éléments de l'eau.

Le mélange d'acides stéarique et margarique obtenu par la saponification des graisses solides est employé depuis un certain nombre d'années pour l'éclairage sous le nom de *bougie stéarique*. Nous dirons quelques mots du mode employé dans les arts pour la préparation de ce produit, lorsque nous nous occuperons de l'étude des matières grasses.

La composition de l'acide stéarique est représentée par la formule

$$C^{36}H^{36}O^{4}.$$

---

§ 1115. On connaît une série d'acides qui diffèrent des précédents au point de vue de la composition, en ce que chaque terme renferme 2 équivalents d'hydrogène de moins que celui qui lui correspond dans la série formique. C'est ainsi qu'à l'acide propionique, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^6H^6O^4,$$

correspond le composé représenté par la formule

$$C^6H^4O^4.$$

Les acides de cette série sont peu nombreux; on n'en connaît dans l'état actuel que cinq à six; nous n'en décrirons que trois, les propriétés des autres se trouvant entièrement calquées sur celles des précédents.

Nous allons donner sous forme de tableau la composition de ces différents acides

	$C^4H^2O^4$?
Acide acrylique. . .	$C^6H^4O^4 = 4$ vol. vap.,
	$C^8H^6O^4$?
Acide angélique. . . .	$C^{10}H^8O^4 = 4$ vol. vap.,
	$C^{12}H^{10}O^4$?
Acide damalurique.	$C^{14}H^{12}O^4$?
	$C^{16}H^{14}O^4$?
Acide campholique.	$C^{18}H^{16}O^4 = 4$ vol. vap..
. . . .	. . . .
	$C^{20}H^{18}O^4$?
Acide moringique. .	$C^{30}H^{28}O^4$.
Acide oléique.	$C^{36}H^{34}O^4$.
Acide érucique	$C^{44}H^{42}O^2$.

Ces acides, dont les caractères généraux sont moins bien connus que ceux des acides du groupe formique, jouissent tous de cette propriété commune de se dédoubler, sous l'influence de l'hydrate de potasse et d'une température de 200 degrés, en acide acétique et en un autre acide homologue de ce dernier renfermant une quantité de carbone complémentaire; de telle sorte qu'en représentant la composition générale de ces acides par la formule

$$C^m H^{m-2} O^4 = 4 \text{ vol. vap.},$$

on a

$$C^m H^{m-2} O^4 + 2 H + O^4 = C^4 H^4 O^4 + C^{m-4} H^{m-4} O^4.$$

On repasse de cette façon de ces acides à ceux du groupe précédent.

ACIDE ACRYLIQUE.

§ 1116. Ce composé se forme par l'oxydation de l'acroléine. La proportion d'acide formé dépend essentiellement de l'agent employé pour en opérer l'oxydation. Fait-on intervenir un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, l'action est tellement énergique, qu'on n'obtient que de l'acide acétique. N'emploie-t-on que le peroxyde de manganèse seul ou le peroxyde de plomb, il ne se produit pas d'action sensible. L'agent qu'il est préférable d'employer pour déterminer l'oxydation de l'acroléine et sa conversion en acide acrylique est l'oxyde d'argent. A peine ces deux corps sont-ils en contact, qu'une action très-vive se manifeste; il se dégage beaucoup de chaleur en même temps que l'odeur irritante de l'acroléine disparaît, de l'argent se dépose à l'état métallique, tandis que l'eau retient en dissolution de l'acrylate d'argent. Une fois qu'on s'est procuré ce sel à l'état sec, on peut obtenir l'acide acrylique au maximum de concentration en l'introduisant dans un tube à travers lequel on dirige un courant d'acide sulfhydrique desséché. L'action est tellement énergique, que, loin de chauffer le mélange, il faut, au commencement de l'opération, refroidir le vase qui le contient et n'élever la température qu'à la fin pour terminer la distillation de l'acide acrylique. On purifie cet acide en lui faisant subir une nouvelle rectification.

Ainsi préparé, l'acide acrylique est un liquide incolore, très-limpide, d'une odeur acide agréable qui rappelle celle du vinaigre. Refroidi jusqu'à o degré, il ne se solidifie pas. Sa saveur est franchement acide; l'eau le dissout en toute proportion; son point d'ébullition paraît intermédiaire entre celui de l'acide formique et celui de l'acide acétique. La distillation ne lui fait subir aucune altération. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique étendus ne le décomposent pas même à chaud, mais l'acide azotique et tous les corps qui peuvent abandonner facilement de l'oxygène le dédoublent facilement en acides acétique et formique.

L'équation suivante rend parfaitement compte de cette transformation :

$$C^6H^4O^4 + 2HO + 2O = C^2H^2O^4 + C^4H^4O^4.$$

Les alcalis hydratés, potasse et soude, produisent une action analogue.

La composition de l'acide acrylique est représentée par la formule

$$C^6H^4O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDE ANGÉLIQUE.

§ **1117.** Cet acide se rencontre dans la racine de plusieurs espèces d'angélique; on l'obtient facilement par l'action réciproque de l'essence de camomille et de l'hydrate de potasse sous l'influence de la chaleur. La première méthode ne donne qu'une faible quantité de produits; la seconde permet, au contraire, de l'obtenir en quantité considérable; nous ne décrirons que cette dernière.

Lorsqu'on traite l'essence de camomille par l'hydrate de potasse solide à une douce chaleur, on obtient une masse gélatineuse; celle-ci, lorsqu'on continue à chauffer, dégage, à une certaine époque, une grande quantité de gaz hydrogène. Si l'on retire alors la matière du feu, la réaction continue et s'achève d'elle-même, une portion d'un carbure d'hydrogène contenu dans l'huile brute se volatilise, et l'on obtient un résidu formé d'angélate de potasse et de l'excès de potasse employée. On dissout ce résidu dans l'eau, on l'agite fortement, puis on l'abandonne au repos; de cette façon l'huile hydrocarburée, qui n'a pas été modifiée par la potasse, vient se rassembler à la surface du liquide. On décante la liqueur aqueuse à l'aide d'une pipette, puis on la sursature avec de l'acide sulfurique étendu; bientôt il se sépare une matière huileuse qui se rassemble à la surface et ne tarde pas à se concréter : on la purifie en l'exprimant entre des doubles de papier buvard et la soumettant à la distillation.

L'acide angélique cristallise en prismes volumineux, longs, striés, incolores et sans eau de cristallisation. Il possède une saveur acide, piquante, et une odeur aromatique particulière. Il fond à 45 degrés, bout à 190 degrés, et distille sans altération.

Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout en assez forte pro-

portion dans l'eau bouillante. L'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles le dissolvent en quantité notable. Sous l'influence d'agents oxydants, l'acide angélique se transforme en acides acétique et propionique. On peut réaliser cette transformation soit en faisant intervenir l'acide azotique, soit par l'action de l'hydrate de potasse.

Dans le premier cas, on a

$$C^{10}H^{8}O^{4} + 2HO + 2O = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{4};$$

dans le second, on a

$$C^{10}H^{8}O^{4} + 4HO = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{6}H^{6}O^{4} + 4H.$$

La composition de l'acide angélique est représentée par la formule

$$C^{10}H^{8}O^{4} = 4 \text{ vol. vap.}$$

ACIDE OLÉIQUE.

§ **1118.** Cet acide s'obtient par la saponification des huiles végétales non siccatives et des graisses animales, c'est l'un des produits accessoires de la fabrication des bougies stéariques. Pour obtenir l'acide oléique pur au moyen de l'acide brut fourni par les fabriques de bougies, on fait digérer ce dernier, pendant quelques heures, avec la moitié de son poids de massicot en poudre fine; il se forme alors un mélange d'oléate et de margarate de plomb. Si l'on agite ce mélange avec deux fois son volume d'éther, puis qu'on l'abandonne au repos pendant vingt-quatre heures, l'oléate de plomb se dissout seul, tandis que le margarate demeure indissous. La dissolution éthérée de l'oléate de plomb étant traitée par de l'acide chlorhydrique étendu, l'acide oléique se dissout dans l'éther à mesure qu'il se sépare, et vient se rendre à la surface du mélange. On évapore la dissolution éthérée, on reprend l'acide par de la potasse, et l'on ajoute une dissolution saturée de sel marin pour séparer le savon sous forme de grumeaux. Ce dernier étant purifié par expression et redissous de nouveau, puis décomposé par l'acide tartrique, fournit de l'acide oléique pur qu'on prive de l'eau qu'il avait entraînée par une dessiccation au bain-marie.

L'acide oléique pur est un liquide incolore et limpide, de con-

sistance huileuse, dépourvu d'odeur et de saveur. Il est plus léger que l'eau; il ne rougit pas la teinture de tournesol. Il se concrète vers 4 degrés, en formant une masse cristalline très-dure; lorsqu'on refroidit fortement sa dissolution alcoolique saturée, celle-ci laisse déposer de fines aiguilles. La distillation l'altère en fournissant des gaz carburés, de l'acide carbonique, de l'acide acétique, des acides caprylique et caprique, ainsi qu'une huile hydrocarbonée chargée d'acide sébacique.

Exposé au contact de l'air, l'acide oléique sous forme solide ne s'altère pas sensiblement; l'acide liquide, au contraire, s'altère d'une manière rapide, rancit et perd la propriété de se solidifier lorsqu'on l'expose au froid.

Lorsque l'acide oléique est pur, il fournit, à la distillation sèche, beaucoup d'acide sébacique, caprique et caprylique. Lorsqu'il a été modifié par exposition au contact de l'air, il ne donne plus sensiblement de ces produits. L'acide nitreux convertit l'acide oléique en un acide isomère, solide à la température ordinaire, auquel on donne le nom d'*acide élaïdique*. L'acide azotique concentré attaque vivement l'acide oléique à l'aide de la chaleur, dégage d'abondantes vapeurs rutilantes et donne naissance à un grand nombre d'acides qui appartiennent à la série formique et à la série oxalique. L'acide sulfurique concentré le dissout et donne naissance à un composé désigné sous le nom d'*acide sulfo-oléique*, que l'eau décompose; suivant que cette décomposition se fait à froid ou à chaud, il se forme, suivant M. Fremy, deux acides distincts: il donne à celui qui se forme dans le premier cas le nom d'*acide méta-oléique*; il désigne le second sous le nom d'*acide hydroléique*. L'hydrate de potasse, sous l'influence d'une température de 220 degrés, transforme l'acide oléique en un mélange d'acide acétique et d'acide palmitique, ainsi que l'explique l'équation suivante :

$$C^{36}H^{34}O^{4} + 4HO = C^{4}H^{4}O^{4} + C^{32}H^{32}O^{4} + 4H.$$

La composition de l'acide oléique est représentée par la formule

$$C^{36}H^{34}O^{4}.$$

ACIDE ÉLAÏDIQUE.

§ 1119. Cet acide s'obtient en faisant réagir l'azotate d'oxydule de mercure ou la vapeur nitreuse sur l'acide oléique. On peut remplacer les vapeurs nitreuses par une petite quantité d'acide azotique fumant, saturé de ce produit. La conversion de l'acide oléique en acide élaïdique s'opère sans que la matière change de composition ni de poids; peut-être cette transformation est-elle le résultat de l'action de l'acide nitreux sur quelques traces de matière organique, d'une altération facile; on a constaté du moins dans cette transformation la production d'une petite quantité d'azotate d'ammoniaque, ainsi que celle d'un corps huileux et indifférent.

L'acide élaïdique fond vers 45 degrés. Insoluble dans l'eau, il se dissout en forte proportion dans l'alcool et se sépare d'une dissolution concentrée, sous la forme de belles lames nacrées qui ressemblent à l'acide benzoïque. L'éther le dissout moins bien que l'alcool. Lorsqu'on maintient pendant un certain temps l'acide élaïdique fondu au contact de l'air, il absorbe une forte proportion d'oxygène, rancit, et ne peut plus se solidifier par l'acide nitreux. Sous des influences oxydantes, et notamment sous l'influence de l'hydrate de potasse, il se convertit en un mélange d'acide acétique et palmitique avec dégagement d'hydrogène, de la même manière que l'acide oléique.

La composition de l'acide élaïdique, de même que celle de l'acide oléique, est représentée par la formule

$$C^{36}H^{34}O^{4}.$$

On rencontre dans l'huile de moutarde, ainsi que dans l'huile de colza, un acide liquide désigné sous le nom d'*acide brassoléique*, qui jouit de la propriété de se transformer en un acide solide isomérique sous l'influence des vapeurs nitreuses; il en est de même de l'acide *doëglique*, acide gras liquide extrait de l'huile de dauphin. Peut-être les acides angélique et campholique sont-ils les homologues de l'acide élaïdique; dans ce cas, il resterait à trouver les acides liquides isomères homologues de l'acide oléique.

§ 1120. A côté des acides précédents viennent s'en placer d'autres qui, présentant avec eux d'incontestables analogies, en diffèrent néanmoins dans leurs allures. Ces acides, auxquels M. Hofmann propose de donner le nom d'*acides aromatiques*, pour rappeler leur origine, et dont l'acide benzoïque peut être considéré comme le type sont liés entre eux par des relations toutes semblables à celles qui unissent les acides du groupe formique, c'est-à-dire que chaque terme diffère du précédent par l'addition de C^2H^2; en un mot, ce sont des acides homologues.

Ces acides, contrairement à ceux du groupe formique, possèdent une grande tendance à échanger 1 ou 2 molécules d'hydrogène contre 1 ou 2 molécules de vapeur nitreuse. Sous l'influence de la baryte ou de la chaux, ils se changent en carbonate et en un carbure d'hydrogène correspondant; cette réaction s'accomplit avec une netteté parfaite : il ne se forme pas, comme avec les acides précédents, une série de carbures d'hydrogène polymériques. En représentant ces acides par la formule générale

$$C^m H^n O^4,$$

on a toujours

$$C^m H^n O^4 + 2\,BaO = 2\,(CO^2,\ BaO) + C^m H^{n-2}.$$

Les sels alcalins anhydres formés par ces acides se transforment par la distillation en composés analogues à ceux que fournissent les acétates, en laissant du carbonate pour résidu.

ACIDE BENZOÏQUE.

§ 1121. L'acide benzoïque se rencontre tout formé dans un grand nombre de produits naturels, et notamment dans les baumes, particulièrement dans le baume de Tolu et dans le benjoin; c'est de là qu'il tire son nom. Il se forme dans un grand nombre de réactions.

Lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur l'acide hippurique qu'on rencontre dans les urines de tous les animaux herbivores, il se sublime de l'acide benzoïque.

Les matières animales, telles que la caséine et la gélatine, donnent une petite quantité d'acide benzoïque quand on les soumet à l'action oxydante de l'acide chromique ou d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse.

L'amygdaline, substance cristallisée qu'on rencontre dans les amandes amères, se transforme également en acide benzoïque sous l'influence de l'acide azotique.

Enfin l'essence d'amandes amères peut se transformer entièrement en acide benzoïque par simple exposition au contact de l'air.

En effet, l'essence d'amandes amères pure a pour formule

$$C^{14}H^{6}O^{2} = C^{14}H^{5}O^{2} + H.$$

On a pendant longtemps considéré cette essence comme l'hydrure d'un radical ternaire, auquel on donnait le nom de *benzoïle*. Bien que ce radical n'ait pu être isolé, on regarda néanmoins son existence comme très-probable, ce qui permit d'expliquer un grand nombre de faits. Nous verrons plus tard que les résultats obtenus dans ces derniers temps ont forcé d'abandonner cette hypothèse.

Si l'on traite cet hydrure par le chlore, on obtient le composé

$$C^{14}H^{5}O^{2}, Cl,$$

qui, traité par l'eau, donne de l'acide chlorhydrique et de l'acide benzoïque. En effet, on a

$$C^{14}H^{5}O^{2}, Cl + 2HO = ClH + C^{14}H^{5}O^{3}, HO.$$

Exposée au contact de l'air, l'huile d'amandes amères se convertit pareillement en acide benzoïque

$$C^{14}H^{5}O^{2}, H + 2O = C^{14}H^{5}O^{3} + HO.$$

L'acide benzoïque se prépare ordinairement en soumettant à une douce chaleur du benjoin concassé, et placé dans une terrine surmontée d'un long cône en carton percé d'un trou à son sommet. L'acide benzoïque se sublime et se condense sous forme d'aiguilles très-légères sur les parois du cône. On le purifie au moyen d'une seconde sublimation.

On peut encore le préparer au moyen des urines des mammifères herbivores, évaporant celles-ci, précipitant l'acide hippurique au moyen de l'acide chlorhydrique, et chauffant l'acide hippurique impur avec de l'acide sulfurique. Dans ce cas il présente toujours une légère odeur urineuse, qu'on fait disparaître en le sublimant avec un peu de benjoin.

L'acide benzoïque cristallise en aiguilles hexagonales ou en lames flexibles blanches, diaphanes et nacrées. Pur, il est inodore; chauffé, il acquiert une odeur piquante. Sa saveur est chaude. Il rougit faiblement le tournesol. Il fond à 120 degrés, et bout à 245 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 4,27. L'eau en dissout $\frac{1}{25}$ de son poids à 100 degrés, et $\frac{1}{200}$ seulement à la température ordinaire.

L'acide sulfurique concentré se combine avec l'acide benzoïque. Le chlore donne naissance à divers produits de substitution. L'acide azotique concentré réagit sur lui à l'aide d'une douce chaleur, et forme, suivant la durée du contact, deux acides azotés représentés par les formules

$$\text{Acide nitrobenzoïque......} \quad C^{14}\begin{pmatrix} H^4 \\ AzO^4 \end{pmatrix}O^3 + HO$$

et

$$\text{Acide binitrobenzoïque....} \quad C^{14}\begin{bmatrix} H^3 \\ (AzO^4)^2 \end{bmatrix}O^3,\ HO.$$

L'acide benzoïque est employé quelquefois en médecine comme stimulant. Introduit dans l'économie, il se transforme en acide hippurique.

§ **1122**. Les benzoates alcalins sont employés dans l'analyse pour séparer le peroxyde de fer du protoxyde.

Dans les benzoates neutres, l'oxygène de l'acide est triple de celui de la base.

Il existe des benzoates acides et des benzoates basiques. Les benzoates solubles donnent, par l'addition d'un acide minéral, un précipité d'acide benzoïque.

Soumis à l'action de la chaleur, tous les benzoates se décomposent en donnant des produits variables, suivant la nature de la base du sel.

Si l'on distille du benzoate de baryte ou de chaux, par exemple, avec un excès de chaux, il reste du carbonate de chaux, et il distille une huile brune qui renferme tout à la fois de la *benzone*, du *benzène* et un isomère de la *naphtaline*, résultats faciles à expliquer. On a

$$C^{14}H^6O^4,\ 2CaO = 2(CO^2,\ CaO) + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzène}},$$

$$C^{14}H^5O^3, CaO = CO^2, CaO + \underbrace{C^{13}H^{10}O}_{\text{Benzone.}},$$

$$\underbrace{2(C^{13}H^5O)}_{\text{Benzone.}} + CaO = CO^2, CaO + \underbrace{C^{25}H^5}_{\text{Hydrocarbure.}}.$$

Le *benzoate d'ammoniaque* soumis à la distillation fournit de l'eau, et un produit azoté liquide, et volatil qu'on désigne sous le nom de *benzonitryle*. On a

$$C^{14}H^5O^3, AzH^3, HO = 4HO + C^{14}H^5Az.$$

Ce dernier produit, qu'on peut considérer comme le *cyanure de phényle*, régénère, sous l'influence des alcalis et de l'eau, de l'acide benzoïque et de l'ammoniaque.

Le benzoate d'ammoniaque, en perdant seulement 2 équivalents, se change en une amide, la benzamide, dont la composition est représentée par la formule

$$C^{14}H^5O^2, AzH^2.$$

Ce composé peut s'obtenir avec facilité, soit en traitant le chlorure de benzoïle par le gaz ammoniac sec, soit en faisant agir une dissolution aqueuse d'ammoniaque sur l'éther benzoïque.

Sous l'influence des acides et des bases, cette substance peut fixer de l'eau et reproduire le benzoate d'ammoniaque.

ACIDE NITROBENZOIQUE.

§ 1123. Lorsqu'on traite l'acide benzoïque par un excès d'acide nitrique fumant, à la température de l'ébullition il se produit un abondant dégagement de vapeurs rutilantes. Si, lorsque ce dégagement vient à cesser, on laisse refroidir la liqueur, il se dépose graduellement des cristaux d'acide nitrobenzoïque, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'eau bouillante.

Cet acide s'obtient également par l'action prolongée de l'acide azotique du commerce sur plusieurs substances, et notamment sur l'acide cinnamique et l'essence de cannelle.

L'acide nitrobenzoïque se dissout aisément dans l'eau bouillante; si la quantité d'eau employée pour le dissoudre est insuffisante, l'acide fond en une huile pesante : par le refroidissement, il se dépose sous la forme de petits cristaux incolores. A la température

ordinaire, l'eau ne le dissout qu'en très-faible proportion; l'alcool et l'éther le dissolvent aisément.

Les cristaux desséchés fondent à 127 degrés; maintenus à cette température, ils se subliment sans altération. Leur vapeur excite fortement la toux.

Lorsqu'on le distille, il s'en décompose toujours une certaine portion qui donne des produits pyreumatiques.

Les acides azotique et chlorhydrique bouillants le dissolvent sans l'altérer.

Le sulfhydrate d'ammoniaque attaque l'acide nitrobenzoïque; il se dépose du soufre, et l'on obtient un acide amidé, l'*acide benzamique*.

Lorsqu'on introduit dans l'économie de l'acide nitrobenzoïque, celui-ci se transforme en acide nitrohippurique, résultat analogue à celui que fournit l'acide benzoïque.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{14}H^5(AzO^4)O^4 = C^{14}H^5AzO^8.$$

ACIDE BINITROBENZOÏQUE.

§ 1124. Pour obtenir cet acide, on chauffe un mélange à parties égales d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique au maximum de concentration, puis on y projette, par petits fragments, de l'acide benzoïque fondu. Quand la dissolution de l'acide benzoïque est complète, on chauffe doucement, jusqu'à ce que la liqueur acide se trouble fortement; on laisse alors refroidir, puis on ajoute de l'eau : bientôt il se sépare des flocons jaunâtres qui deviennent blancs par le lavage. Lorsque les eaux de lavage cessent de présenter une réaction acide, on dessèche le produit en le comprimant entre des doubles de papier buvard, puis on le dissout dans l'alcool, et l'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée.

Ainsi préparé, l'acide binitrobenzoïque affecte la forme de prismes raccourcis, incolores et très-brillants. Il fond à une température peu élevée. Lorsqu'on le chauffe avec précaution, il se sublime tout entier en aiguilles déliées; l'eau n'en dissout que des traces à froid, elle en dissout beaucoup plus à chaud. Par le refroidissement, elle laisse déposer l'acide sous la forme d'aiguilles déliées.

L'alcool et l'éther le dissolvent en plus fortes proportions, surtout à chaud.

L'acide azotique du commerce le dissout très-bien à chaud sans l'altérer; par le refroidissement, il le laisse déposer sous la forme de cristaux nets et brillants.

L'acide sulfurique concentré le dissout sans altération à une douce chaleur; si l'on élève davantage la température, il en opère la décomposition.

La composition de l'acide bitrobenzoïque est représentée par la formule

$$C^{14}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{4} = C^{14}H^{4}Az^{2}O^{12}.$$

ACIDE TOLUIQUE.

§ 1125. Ce composé s'obtient par l'action des agents oxydants sur le cymène, huile hydrocarbonée qu'on rencontre dans l'essence de cumin.

Pour le préparer, on fait réagir de l'acide azotique très-étendu sur cet hydrocarbure. Si l'acide était plus concentré, l'oxydation serait trop violente et la réaction difficile à conduire. On reconnait que l'opération est terminée, lorsqu'il ne nage plus d'huile à la surface de l'eau du récipient, mais bien des cristaux blancs très-légers. Si l'on arrête la distillation à ce moment, on voit la cornue se remplir de cristaux par le refroidissement. Plus l'acide azotique est étendu, plus la réaction est lente, mais aussi plus le produit obtenu est pur.

Si l'on faisait usage d'un acide azotique plus concentré, on obtiendrait une grande quantité d'un acide nitrogéné.

L'acide toluique se présente sous la forme de fines aiguilles lorsqu'il se sépare, par le refroidissement, d'une dissolution aqueuse bouillante. Il se dissout presque en toutes proportions dans l'esprit-de-bois, l'alcool et l'éther.

Il fond par la chaleur et se sublime en belles aiguilles; lorsqu'il est pur, il est entièrement dépourvu de saveur et d'odeur; impur, il possède une odeur qui rappelle celle des amandes amères.

L'acide azotique concentré le convertit en acide nitrotoluique. Distillé avec de la chaux ou de la baryte, il se transforme en acide carbonique et en toluène, ainsi que l'exprime l'équation

suivante :

$$C^{16}H^{8}O^{4} = 2CO^{2} + C^{14}H^{8}.$$

La composition de l'acide toluique est représentée par la formule

$$C^{16}H^{8}O^{4}.$$

Sa génération au moyen du cymène peut s'expliquer au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{20}H^{14}}_{\text{Cymène.}} + 16O = \underbrace{C^{4}H^{2}O^{8}}_{\text{Ac. oxalique.}} + \underbrace{C^{16}H^{8}O^{4}}_{\text{Ac. toluique.}} + 4HO.$$

ACIDE CUMINIQUE.

§ 1126. Cet acide s'obtient par l'action de la potasse sur le principe oxygéné de l'essence de cumin. En effet, on a

$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^{2}}_{\text{Ess. de cumin.}} + KO,\ HO = \underbrace{C^{20}H^{11}O^{3},\ KO}_{\text{Acide cuminique.}} + 2H.$$

Cet acide cristallise en belles lames incolores, dont l'odeur rappelle celle des punaises.

Il fond un peu au-dessus de 100 degrés et bout vers 260 degrés. Soumis à l'action d'une douce chaleur, il se sublime en belles aiguilles blanches.

L'acide azotique fumant le convertit en acide nitrocuminique.

En présence d'un excès de base, il éprouve une décomposition toute semblable à celle des acides benzoïque et toluique. On a

$$C^{20}H^{12}O^{4} + 2CaO = 2(CO^{2},\ CaO) + \underbrace{C^{18}H^{12}}_{\text{Cumène.}}.$$

ACIDE CINNAMIQUE.

§ 1127. L'huile de cannelle, traitée par la potasse caustique, se comporte comme l'huile d'amandes amères. Il se dégage de l'hydrogène, et il se forme du cinnamate de potasse,

$$C^{18}H^{7}O^{2},\ H + KO,\ HO = C^{18}H^{7}O^{3},\ KO + 2H.$$

En décomposant le cinnamate alcalin par un acide minéral, l'acide cinnamique se sépare. On peut l'obtenir en cristaux assez volumineux, en abandonnant à l'évaporation spontanée une dissolution alcoolique.

L'acide cinnamique présente la ressemblance la plus parfaite avec l'acide benzoïque.

Distillé sur un excès de base alcaline, il se décompose de la manière suivante :

$$\underbrace{C^{18}H^{8}O^{4}}_{\text{Ac. cinnamique.}} + 2\,CaO = 2(CO^{2},\ CaO) + \underbrace{C^{16}H^{8}}_{\text{Cinnamène.}}.$$

Chauffé avec de l'acide azotique, l'acide cinnamique se change successivement en acides benzoïque et nitrobenzoïque.

Sous l'influence de l'hydrate de potasse solide et d'une température de 200 degrés, l'acide cinnamique se dédouble, suivant M. Chiozza, en acides acétique et benzoïque, avec dégagement d'hydrogène, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$C^{18}H^{8}O^{4} + 2(KO,\ HO) = C^{4}H^{3}O^{3},\ KO + C^{14}H^{5}O^{3},\ KO + 2\,H.$$

La composition de l'acide cinnamique est représentée par la formule

$$C^{18}H^{8}O^{4}.$$

ACIDE SALICYLIQUE.

§ 1128. A côté de l'acide benzoïque vient se placer un acide qui présente la plus grande ressemblance avec lui par ses caractères extérieurs, et qui s'en rapproche singulièrement par sa composition.

En effet, l'acide salicylique est représenté par la formule

$$C^{14}H^{5}O^{5} + HO = C^{14}H^{6}O^{6}.$$

Il existe donc entre cet acide et l'acide benzoïque la même relation qu'entre l'acide azotique et l'acide azoteux.

L'acide salicylique peut s'obtenir soit par la réaction de la potasse sur l'*hydrure de salicyle*, soit par la réaction de la même base sur l'*huile de gaultheria*. Cette dernière méthode est préférable, en ce qu'elle permet d'obtenir, avec une très-grande facilité et en abondance, l'acide en question.

La réaction s'explique facilement dans les deux cas :

$$\underbrace{C^{16}H^{5}O^{4},\ H}_{\text{Hydr. de salicyle.}} + KO,\ HO = \underbrace{C^{14}H^{5}O^{5},\ KO}_{\text{Acide salicylique.}} + 2\,H,$$

$$\underbrace{C^{14}H^{5}O^{5},\ C^{2}H^{3}O}_{\text{Huile de gaultheria.}} + KO,\ HO = \underbrace{C^{14}H^{5}O^{5},\ KO}_{\text{Acide salicylique.}} + \underbrace{C^{2}H^{4}O^{2}}_{\text{Esprit-de-bois.}}.$$

Préparé par l'un ou l'autre de ces procédés, l'acide salicylique se présente sous la forme de prismes assez volumineux lorsqu'on le fait cristalliser dans l'alcool. Il est inodore. Sous l'influence d'une température un peu supérieure à 100 degrés, il fond et se sublime en aiguilles très-déliées et très-brillantes.

Il est peu soluble dans l'eau froide, il se dissout beaucoup plus facilement dans l'eau bouillante, et se dépose par le refroidissement sous forme d'aiguilles très-brillantes. Il se dissout facilement dans l'alcool. L'éther le dissout également bien. La dissolution aqueuse de cet acide donne, avec les sels de peroxyde de fer, une coloration violette très-intense et très-riche, tout à fait caractéristique.

L'acide salicylique, mis en présence du chlore, donne des produits cristallisés dérivés par substitution.

Il en est de même du brome.

L'acide azotique le transforme successivement en acide indigotique, puis en acide picrique.

L'acide salicylique forme avec les bases des sels cristallisés et bien définis. Les salicylates alcalins soumis à la distillation donnent un résidu de carbonate, et laissent dégager une matière huileuse connue sous le nom d'*hydrate de phényle*. On a

$$\underbrace{C^{14}H^6O^6}_{\text{Acide salicylique.}} + 2KO = 2(C^2O^2, KO) + \underbrace{C^{12}H^6O.}_{\text{Hydrate de phényle.}}$$

La composition de l'acide salicylique est représentée par la formule

$$C^{14}H^6O^6.$$

CONSIDÉRATIONS SUR LES ACIDES ANHYDRES.

§ 1129. Tous les acides que nous avons examinés dans cette leçon sont hydratés; pendant longtemps toutes les tentatives qu'on a faites pour en isoler les *anhydrides* correspondants sont restées infructueuses : c'est ainsi qu'en faisant réagir l'acide phosphorique anhydre et tous les agents de déshydratation les plus énergiques, on ne parvenait qu'à opérer la décomposition de l'acide hydraté sans mettre en liberté la moindre trace d'acide anhydre. On avait donc désespéré de pouvoir obtenir ces anhydrides, et l'on avait été con-

duit à penser que peut-être les acides monobasiques étaient incapables de fournir des composés de cette nature, lorsque M. Gerhardt, dans un travail des plus remarquables, est venu mettre leur existence en évidence de la manière la plus nette en se fondant sur les considérations suivantes, et à l'aide des réactions que nous allons décrire.

Supposons que tous les acides volatils monobasiques dérivent de l'eau considérée sous le même volume,

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

En remplaçant un des deux équivalents d'hydrogène de cette eau par 1 équivalent d'acétyle ou de benzoïle, nous obtiendrons les composés

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^3 O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol. vap.,}$$

$$\left.\begin{matrix} C^{14} H^5 O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol. vap.,}$$

qui ne sont autre chose que l'acide acétique et l'acide benzoïque au maximum de concentration, dont nous avons décrit précédemment les propriétés.

Si nous remplaçons dans la molécule d'eau de tout à l'heure le deuxième équivalent d'hydrogène par un nouvel équivalent d'acétyle ou de benzoïle, nous aurons

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^3 O^2 \\ C^4 H^3 O^2 \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol. vap.,}$$

$$\left.\begin{matrix} C^{14} H^5 O^2 \\ C^{14} H^5 O^2 \end{matrix}\right\} O^2 = 4 \text{ vol. vap.,}$$

qui devront représenter l'acide acétique ou l'acide benzoïque anhydre, les formules de ces acides devant correspondre, comme l'eau d'où ils dérivent, à 4 volumes de vapeur.

Si telle est réellement la constitution de ces composés, il est évident qu'on devra leur donner naissance en faisant réagir du chlorure d'acétyle sur de l'acétate de potasse anhydre et du chlorure de benzoïle sur le benzoate anhydre de la même base; en

effet, dans ces deux cas on obtient les résultats suivants :

$$C^4 H^3 O^3, KO + C^4 H^3 Cl O^2 = K Cl + C^8 H^6 O^6,$$
$$C^{14} H^5 O^3, KO + C^{14} H^5 Cl O^2 = K Cl + C^{28} H^{10} O^6,$$

qu'on peut formuler ainsi qu'il suit :

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^3 O^2 \\ K \end{matrix}\right\} O^2 + \begin{matrix} C^4 H^3 O^2 \\ Cl \end{matrix} = K Cl + \left.\begin{matrix} C^4 H^3 O^2 \\ C^4 H^3 O^2 \end{matrix}\right\} O^2,$$

$$\left.\begin{matrix} C^{14} H^5 O^2 \\ K \end{matrix}\right\} O^2 + \begin{matrix} C^{14} H^5 O^2 \\ Cl \end{matrix} = K Cl + \left.\begin{matrix} C^{14} H^5 O^2 \\ C^{14} H^5 O^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

Or ces composés représentent bien les acides acétique et benzoïque anhydres, et de plus les formules précédentes correspondent bien à 4 volumes de vapeur.

A l'aide de cette méthode fort simple et fort ingénieuse, M. Gerhardt a pu facilement isoler un grand nombre d'acides anhydres, et de plus produire des acides doubles résultant de la combinaison de deux acides anhydres entre eux, résultat analogue à celui que présentent les éthers mixtes. C'est ainsi qu'en faisant agir du chlorure d'acétyle sur du valérate de potasse sec, on obtient un *acide acétovalérique* qui ne diffère de l'acide acétique anhydre qu'en ce que 1 équivalent d'acétyle se trouve remplacé par 1 équivalent de valéryle. La formation de ce produit peut s'exprimer facilement à l'aide de l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^{10} H^9 O^2 \\ K \end{matrix}\right\} O^2 + \begin{matrix} C^4 H^3 O^2 \\ Cl \end{matrix} = K Cl + \left.\begin{matrix} C^4 H^3 O^2 \\ C^{10} H^9 O^2 \end{matrix}\right\} O^2.$$

On voit par là qu'il existe entre un anhydride et l'acide hydraté qui lui correspond les mêmes relations qu'entre l'éther et l'alcool.

CINQUANTE-TROISIÈME LEÇON.

ALDÉHYDES. — ACÉTONES.

Ce qu'on entend par aldéhyde. — Relations qui existent entre ces corps et les alcools. — Examen des aldéhydes les plus importantes. — Aldéhyde vinique. — Aldéhyde butyrique. — Aldéhyde valérique. — Aldéhyde œnanthylique. — Aldéhyde rutique. = Aldéhyde benzoïque, ou hydrure de benzoïle. — Aldéhyde cuminique, ou hydrure de cumyle. — Hydrure de salicyle. — Généralités sur les aldéhydes. = Considérations générales sur les acétones.

ALDÉHYDES.

§ 1130. Entre les alcools et les acides qui leur correspondent viennent se placer des composés présentant des réactions nettes et curieuses auxquels on a donné le nom générique d'*aldéhydes,* en raison des analogies manifestes qu'ils présentent avec l'aldéhyde vinique, qu'on peut considérer comme en étant le véritable type. Par cette raison, nous allons faire une étude approfondie de cette substance, ainsi que de l'aldéhyde benzoïque, qu'on peut considérer comme le premier terme d'un groupe analogue, bien qu'en différant à certains points de vue. Tout ce que nous dirons de ces deux substances s'appliquera parfaitement aux autres. Cette classification des corps en groupes formés de composés analogues en facilite singulièrement l'étude, en permettant de les considérer sous un point de vue général et philosophique.

ALDÉHYDE VINIQUE.

§ 1131. Ce corps, entrevu par Dœbereiner, fut obtenu pour la première fois à l'état de pureté par M. Liebig, à qui l'on en doit une étu e complète. On l'obtient par la déshydrogénation partielle de l'alcool ; c'est de là qu'il tire son nom. Il prend, en effet, naissance toutes les fois qu'on soumet l'alcool à des agents d'oxy-

dation peu énergiques, tels que l'acide chromique, une dissolution aqueuse de chlore, un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse.

Les matières animales placées dans les mêmes circonstances produisent également une certaine quantité d'aldéhyde.

Enfin, dans l'expérience de la lampe sans flamme et dans la caléfaction des vapeurs d'alcool et d'éther, il se produit encore de l'aldéhyde. D'après M. Liebig, on obtient ce composé, dans un état de pureté parfaite, en opérant de la manière suivante :

On introduit dans une cornue très-spacieuse un mélange de 6 parties d'acide sulfurique, 4 parties d'eau, 4 parties d'alcool à $\frac{80}{100}$ et 6 parties de peroxyde de manganèse finement pulvérisé. Ce mélange se boursouflant notablement au début de la réaction doit occuper tout au plus le tiers du volume de la cornue ; le liquide résultant de cette réaction vient se condenser dans un récipient ordinaire qu'on a soin d'entourer de glace. Le produit condensé renferme beaucoup d'impuretés. C'est, en effet, un mélange d'eau, d'aldéhyde, d'alcool, d'éther, d'éthers acétique et formique, d'acétal, etc. Pour en séparer l'aldéhyde, on le soumet à la distillation au bain-marie à une température qui ne doit pas dépasser 50 degrés. Le nouveau produit recueilli est introduit avec le double de son volume d'éther dans un vase qu'on dispose au milieu d'un mélange réfrigérant. On y fait arriver du gaz ammoniac sec jusqu'à saturation, et bientôt il se sépare de beaux cristaux incolores qu'on lave avec de l'éther et qu'on dessèche par simple exposition au contact de l'air. Ces cristaux constituent une combinaison d'aldéhyde et d'ammoniaque ; après les avoir dissous dans une petite quantité d'eau, on les distille au bain-marie avec de l'acide sulfurique étendu. Le produit distillé est séché sur du chlorure de calcium fondu, puis rectifié au bain-marie, en ayant soin que la température de ce dernier ne dépasse pas 30 degrés.

On peut remplacer dans cette préparation le mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse. Il se forme également une proportion notable d'aldéhyde par la distillation sèche de l'acide lactique et du lactate de cuivre.

§ **1132.** Quelle que soit la méthode employée pour sa préparation, l'aldéhyde est un liquide incolore, très-mobile, d'une odeur

suffocante qui provoque des crampes de poitrine. Il est complétement neutre. Sa densité est de 0,790 à 18 degrés; la densité de sa vapeur est de 1,532; il bout entre 21 et 22 degrés. L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

Exposée à l'air, surtout en présence de l'ammoniaque, l'aldéhyde s'altère rapidement en répandant une odeur qui rappelle celle des punaises. Elle paraît se convertir dans cette circonstance en acide acétique. La présence du noir de platine accélère singulièrement cette transformation.

L'eau de chlore et l'acide azotique opèrent promptement la conversion de l'aldéhyde en acide acétique. Secs, le chlore et le brome l'attaquent vivement en produisant du *chloral* et du *bromal*, qui en dérivent par un simple phénomène de substitution.

Une dissolution d'aldéhyde s'altère rapidement lorsqu'on la fait bouillir avec une dissolution de potasse caustique; elle brunit fortement, et bientôt il se sépare une matière d'apparence résineuse, de couleur brune, à laquelle on donne le nom de *résine d'aldéhyde*. Cette même résine paraît se produire lorsqu'on expose à l'air une dissolution alcoolique de potasse.

Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'aldéhyde sur de la chaux potassée dans un tube chauffé, le mélange brunit, puis se décolore en produisant un abondant dégagement d'hydrogène; l'aldéhyde se convertit complétement dans cette circonstance en acétate, ainsi que l'explique l'équation suivante :

$$C^4H^4O^2 + KO, HO = C^4H^3O^3, KO + 2H.$$

L'ammoniaque s'unit directement à l'aldéhyde en produisant une combinaison cristallisée; ce composé se présente sous la forme de rhomboèdres aigus : les cristaux sont assez volumineux, incolores, brillants, transparents et très-réfringents. Ils fondent entre 70 et 80 degrés, et distillent sans altération; leur vapeur est inflammable. Très-soluble dans l'eau, ce composé l'est beaucoup moins dans l'alcool; il est presque insoluble dans l'éther.

Il s'altère graduellement à l'air en brunissant; distillé avec de la baryte ou de la chaux caustique, il s'altère, laisse dégager de l'ammoniaque ainsi qu'une matière entièrement différente de l'aldéhyde.

Si l'on introduit dans un ballon de verre une dissolution d'aldé-

hydate d'ammoniaque et qu'on y ajoute une dissolution d'azotate d'argent, le mélange se décompose à la température de l'ébullition, et le ballon se recouvre d'une couche miroitante d'argent métallique.

L'acide sulfhydrique convertit l'aldéhyde en *hydrure de sulfacétyle*. La réaction s'explique au moyen de l'équation suivante :

$$C^4H^4O^2 + 2SH = C^4H^4S^2 + 2HO.$$

Ce composé se prépare en faisant passer un courant d'acide sulfhydrique à travers une dissolution aqueuse d'aldéhyde; le liquide se trouble et bientôt laisse déposer une huile limpide qui est une combinaison définie d'hydrure de sulfacéthyle et d'acide sulfhydrique. Ajoute-t-on à cette huile quelques gouttes d'acide sulfurique, ou bien y fait-on arriver quelques bulles de gaz chlorhydrique, elle se prend en une masse cristalline en laissant dégager de l'acide sulfhydrique. Ces cristaux sont l'hydrure de sulfacétyle. On les purifie en les redissolvant dans l'alcool et les faisant cristalliser de nouveau.

L'hydrure de sulfacétyle cristallise en aiguilles brillantes entièrement blanches, d'une odeur alliacée désagréable; il commence déjà à se sublimer à 45 degrés sous forme de flocons légers. Les cristaux se dissolvent dans l'alcool et l'éther et un peu dans l'eau; ils surnagent au-dessus de cette dernière et distillent avec elle. La solution alcoolique dépose ce corps sur les parois des vases sous forme de dendrites.

Sous l'influence simultanée de l'ammoniaque et de l'acide sulfhydrique, l'aldéhyde se tranforme en une base sulfurée à laquelle on donne le nom de *thialdine*. Ce produit se forme également quand on dirige un courant de gaz ammoniac à travers une dissolution de sulfhydrate d'hydrure de sulfacétyle; sa formation s'explique au moyen de l'équation suivante :

$$3(C^4H^4O^2, AzH^3) + 6SH = C^{12}H^{13}AzS^4 + 2(SH, AzH^3) + 6HO.$$

La thialdine se sépare de ses dissolutions en cristaux volumineux qui présentent la forme du sulfate de chaux. Ces cristaux sont très-réfringents, possèdent une saveur aromatique, fondent à 45 degrés, et se volatilisent sans résidu à la température ordinaire. Distillés avec de l'eau, ces cristaux passent sans altération. Distillés seuls,

ils éprouvent, au contraire, une décomposition complète. La thialdine forme avec les acides des sels définis et nettement cristallisés.

Sous l'influence de l'ammoniaque et du sulfure de carbone, l'aldéhyde donne un produit cristallisé, doué de propriétés faiblement alcalines, qu'on désigne sous le nom de *carbothialdine*. Ce composé s'obtient facilement en ajoutant du sulfure de carbone à une dissolution alcoolique d'aldéhydate d'ammoniaque. Sa formation peut s'exprimer au moyen de l'équation suivante :

$$2C^4H^4O^2,\ AzH^3 + 2CS^2 = C^{10}H^{10}Az^2S^4 + 4HO.$$

L'acide cyanhydrique et l'aldéhyde donnent, par leur réaction mutuelle, un produit cristallisé, qui jouit de propriétés alcalines très-faibles. Celui-ci possède une composition analogue à celle de thialdine, et se produit dans des circonstances exactement semblables; pour cette raison on lui donne le nom d'*hydrocyanaldine*. La formation de ce produit peut s'expliquer au moyen de l'équation

$$3(C^4H^4O^2,\ AzH^3) + 3CyH + 2ClH = 6HO$$
$$+ 2(ClH,\ AzH^3) + \underbrace{C^{18}H^{12}Az^4}_{\text{Hydrocyanaldine}}.$$

Lorsque, au lieu d'opérer de la sorte, on mélange avec de l'acide cyanhydrique une dissolution aqueuse d'aldéhydate d'ammoniaque, en employant 1 partie du premier pour 2 du second, et qu'on ajoute au mélange un excès d'acide chlorhydrique, on obtient le chlorhydrate d'une base particulière, à laquelle on donne le nom d'*alanine*.

La formation de cette substance s'explique au moyen de l'équation suivante :

$$C^4H^4O^2 + C^2AzH + 2HO = C^6H^7AzO^4.$$

L'alanine cristallise sous la forme de primes obliques à base rhombe. Les cristaux présentent un éclat nacré, sont durs et croquent sous la dent. Cette matière se combine facilement aux acides et forme des sels qui cristallisent avec facilité; elle s'unit pareillement avec plusieurs sels métalliques. La réaction la plus curieuse que présente cette substance, qui est isomère de l'éther carbamique, de la lactamide, ou amide lactique, et de la sarcosine.

c'est de se transformer entièrement en acide lactique sous l'influence de l'acide nitreux. La réaction s'explique facilement au moyen de l'équation

$$C^6H^7NO^4 + AzO^3 = C^6H^6O^6 + 2\,Az + HO.$$

Cette combinaison curieuse est l'homologue du glycocolle et de la leucine avec lesquels elle présente les plus frappantes analogies.

Lorsqu'on dirige des vapeurs d'acide cyanique à travers l'aldéhyde anhydre, en ayant soin de refroidir le mélange avec de la glace, du gaz carbonique se dégage en abondance, et l'on obtient bientôt une substance épaisse qui présente l'aspect du borax calciné. Il se forme dans cette réaction diverses substances, au nombre desquelles figure un acide particulier, qu'on désigne sous le nom d'*acide trigénique*. La formation de ce produit s'explique au moyen de l'équation

$$C^4H^4O^2 + 3\,C^2AzHO^2 = 2\,CO^2 + C^8H^7Az^3O^4.$$

L'aldéhyde s'unit aux bisulfites alcalins, avec lesquels elle forme des composés cristallisables.

La composition de l'aldéhyde est exprimée par la formule

$$C^4H^4O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

§ 1133. A chaque alcool, il correspond une substance analogue à celle dont nous venons de tracer l'histoire, et qui sert d'intermédiaire entre cet alcool et l'acide correspondant ; nous ne ferons qu'indiquer sommairement les homologues de l'aldéhyde vinique, les traits que nous venons d'esquisser à l'égard de ce produit nous permettant d'en déduire les propriétés les plus saillantes de ces différents homologues.

HYDRURE DE BUTYRYLE, OU ALDÉHYDE BUTYRIQUE.

§ 1134. Ce composé se forme en petite quantité dans la distillation du butyrate de chaux ; on obtient une substance analogue en distillant des matières animales, caséine, albumine ou gélatine, avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse. Ces deux produits, quoique présentant sensiblement les mêmes caractères, diffèrent cependant l'un de l'autre par quelques

propriétés, ainsi, tandis que le produit obtenu par la distillation du butyrate de chaux bout à 95 degrés, le second bout entre 70 et 75 degrés, et, de plus, la densité du premier est un peu plus forte que celle du second.

Peu solubles dans l'eau, tous deux se dissolvent en toute proportion dans l'alcool; tous deux s'acidifient promptement en se transformant en acide butyrique.

Tandis que le premier ne paraît former aucune combinaison avec l'ammoniaque gazeuse, le second s'y unit avec la plus grande facilité, en donnant de fort beaux cristaux, qui se présentent sous la forme d'octaèdres aigus à base rhombe.

Sous l'influence simultanée de l'ammoniaque et de l'acide sulfhydrique, il se forme un produit sulfuré ressemblant à la thialdine et doué comme cette substance de propriétés basiques. L'hydrure de butyryle forme, avec les bisulfites alcalins, des combinaisons cristallisées analogues à celles que produit l'aldéhyde vinique.

La composition de l'hydrure de butyryle est représentée par la formule

$$C^8 H^8 O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

HYDRURE DE VALÉRYLE, OU ALDÉHYDE VALÉRIQUE.

§ 1135. Ce composé s'obtient à l'état de mélange avec la valérone dans la distillation sèche du valérate de baryte; on l'obtient également en petite quantité par l'action d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse sur l'huile de ricin; mais la meilleure méthode à suivre pour la préparation de ce produit consiste à faire réagir un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse sur l'alcool amylique. Les proportions à employer pour obtenir le meilleur résultat sont les suivantes :

Alcool amylique..........................	11	parties.
Bichromate de potasse.....................	12 $\frac{1}{2}$	»
Acide sulfurique au maximum de concentration.	16 $\frac{1}{2}$	»

On étend l'acide de son volume d'eau, puis on le mélange graduellement avec l'huile, en ayant soin de refroidir; on introduit ensuite la solution chaude de bichromate de potasse dans une cornue spacieuse, et l'on y fait arriver par petites portions le mélange précédent. La chaleur dégagée est assez considérable pour distiller

la majeure partie de l'hydrure de valéryle; on achève la distillation au moyen de la chaleur.

Le liquide condensé dans le récipient est lavé avec une dissolution étendue de potasse, puis agité avec une dissolution concentrée de bisulfite de soude; on obtient des cristaux qu'on purifie en les faisant dissoudre de nouveau dans l'alcool et évaporant la dissolution; on distille enfin ces cristaux avec du carbonate de soude, on recueille alors une huile qu'on dessèche sur du chlorure de calcium et qu'on soumet ensuite à la distillation.

§ 1136. L'hydrure de valéryle est un liquide limpide, incolore, bouillant à 110 degrés. Sa densité est de 0,820; la densité de sa vapeur est égale à 2,96. Sa saveur est brûlante, son odeur vive et pénétrante; il est inflammable et brûle avec une flamme éclairante. Sous l'influence de l'oxygène et du noir de platine, l'hydrure de valéryle se transforme rapidement en acide valérique; tous les corps oxydants lui font subir la même transformation.

En présence de l'acide sulfhydrique et de l'ammoniaque, l'hydrure de valéryle donne un produit solide cristallisable, qui probablement est l'homologue de la thialdine. L hydrure de valéryle se combine immédiatement avec les bisulfites alcalins, à la manière de l'aldéhyde ordinaire.

La composition de l'hydrure de valéryle est exprimée par la formule

$$C^{10}H^{10}O^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

HYDRURE D'ŒNANTHYLE, OU ALDÉHYDE ŒNANTHYLIQUE.

§ 1137. Ce produit s'obtient par la distillation sèche de l'huile de ricin. Le liquide condensé dans le récipient est très-complexe, il se compose d'hydrure d'œnanthyle, d'acide œnanthylique, d'un peu d'acroléine, ainsi que des acides gras solides qui ont pu se trouver entraînés. Pour retirer de ce mélange l'aldéhyde œnanthylique, on l'agite avec une dissolution alcaline qui ne dissout que les acides, on purifie l'huile insoluble par une digestion sur du chlorure de calcium et par la rectification.

Il est préférable, après avoir traité le produit brut de la distillation par du carbonate de soude, d'agiter l'huile surnageante avec une dissolution concentrée de bisulfite de soude; on obtient de cette façon une belle combinaison cristallisée qu'on purifie par de nou-

velles cristallisations et dont on isole l'hydrure d'œnanthyle en la décomposant à chaud par de l'eau aiguisée d'acide sulfurique ou d'acide chlorhydrique.

§ 1138. L'hydrure d'œnanthyle est un liquide incolore, très-limpide, d'une odeur pénétrante et aromatique; sa saveur, d'abord sucrée, présente un arrière-goût fort âcre. Insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent en toute proportion. Sa densité est de 0,827 à 17 degrés. La densité de sa vapeur est de 4,170; il bout vers 156 degrés.

L'hydrure d'œnanthyle se combine à l'eau lorsqu'on l'expose humide à l'action d'un froid prolongé; on obtient ainsi des cristaux parfaitement définis qui renferment 1 équivalent d'eau pour 1 équivalent d'hydrure d'œnanthyle.

L'hydrure d'œnanthyle absorbe rapidement l'oxygène sous l'influence du noir de platine et se convertit en acide œnanthylique; la même transformation se produit sous l'influence des corps oxydants, tels que l'acide azotique, l'acide chromique, ou, ce qui revient au même, sous l'influence d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse. Lorsqu'on ajoute de l'ammoniaque à l'hydrure d'œnanthyle et qu'on verse dans la liqueur une dissolution d'azotate d'argent, il se produit une masse blanche qui se décompose, à l'aide de la chaleur, en produisant un miroir métallique analogue à celui que fournit l'aldéhyde dans les mêmes circonstances.

Le gaz ammoniac sec est vivement absorbé par l'hydrure d'œnanthyle; la matière s'échauffe notablement, ce qui semble bien indiquer qu'il s'est produit une combinaison, mais celle-ci ne paraît pas présenter une grande stabilité.

Sous l'influence simultanée de l'acide sulfhydrique et de l'ammoniaque, l'hydrure d'œnanthyle donne un produit huileux, pesant, doué d'une odeur sulfurée désagréable, mais qui ne présente aucun caractère défini.

L'hydrure d'œnanthyle s'unit aux bisulfites alcalins avec dégagement de chaleur, et forme des combinaisons nettement cristallisées.

Une dissolution très-concentrée de potasse caustique dédouble l'hydrure d'œnanthyle en acide œnanthylique, qui s'unit à la matière alcaline, et en une huile plus riche en carbone, dont la composition n'est pas bien connue.

La composition de l'hydrure d'œnanthyle est représentée par la formule

$$C^{14} H^{14} O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

HYDRURE DE RUTYLE, OU ALDÉHYDE RUTIQUE.

§ 1139. Ce composé forme la presque totalité de l'essence de rue du commerce. Cette dernière, purifiée par quelques rectifications, possède un point d'ébullition fixe, qui est de 228 degrés; elle se solidifie vers 2 degrés au-dessous de zéro, affectant la forme de lamelles brillantes entièrement analogues à l'essence d'anis concrète. Son odeur est désagréable; sa saveur, âcre et aromatique, présente un arrière-goût d'amertume. La densité de l'hydrure de rutyle est de 0,837 à 18 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 5,83.

Lorsqu'on fait passer du gaz ammoniac sec à travers une dissolution alcoolique d'hydrure de rutyle placée dans un mélange réfrigérant, il se sépare une matière cristalline qui se liquéfie à 0 degré en régénérant l'ammoniaque et l'hydrure de rutyle. Chauffé avec du chlorure de zinc fondu, ce produit se décompose en donnant un hydrogène carboné. L'hydrure de rutyle s'unit aux bisulfites alcalins, avec lesquels il forme des combinaisons cristallisées.

L'acide sulfurique concentré dissout l'hydrure de rutyle en prenant une couleur d'un rouge brun; de l'eau ajoutée à la liqueur acide en sépare l'hydrure de rutyle inaltérée. L'acide azotique du commerce oxyde promptement l'hydrure de rutyle à l'aide d'une faible élévation de température; le principal produit de cette réaction est de l'acide pélargonique. Si l'on modère la réaction, on obtient une quantité notable d'acide rutique; si l'on prolonge au contraire l'action de l'acide azotique, on obtient une série d'acides homologues, inférieurs à l'acide pélargonique.

Une dissolution aqueuse d'azotate d'argent n'est pas sensiblement attaquée par l'hydrure de rutyle. Une dissolution d'azotate d'argent ammoniacale est promptement réduite, de l'argent métallique se dépose et recouvre la surface du liquide, ainsi que les parois du vase, d'une pellicule miroitante.

Lorsqu'on fait passer un excès de gaz chlorhydrique à travers une dissolution alcoolique d'hydrure de rutyle, ce produit se trouve modifié moléculairement. Si l'on traite par l'eau la liqueur

acide, il se sépare une huile qui, lavée avec de l'eau alcalisée, puis rectifiée, possède une odeur de fruits très-suave, bien différente de l'odeur désagréable de l'hydrure de rutyle. Cette huile étant refroidie cristallise, et les cristaux ne fondent qu'à + 13 degrés. Ce produit, qui présente exactement le même point d'ébullition et la même composition que l'hydrure de rutyle, n'en diffère qu'en ce qu'il se dissout à froid très-aisément dans l'acide sulfurique concentré sans se colorer, en donnant un acide copulé. L'hydrure de rutyle ne produit rien de semblable.

La composition de l'hydrure de rutyle est exprimée par la formule

$$C^{20}H^{20}O^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

HYDRURE DE BENZOÏLE, OU ALDÉHYDE BENZOIQUE.

§ 1140. Ce composé se produit dans un grand nombre de circonstances; on l'obtient de la façon la plus commode et le plus abondamment possible en soumettant les amandes amères à la distillation avec de l'eau. Ce produit ne préexiste pas dans ces semences, il résulte de l'action d'un ferment particulier auquel on donne le nom de *synaptase*, sur un principe cristallisable contenu dans les amandes, l'*amygdaline*, qu'on peut facilement en extraire en les traitant par l'alcool. Ce même ferment existe dans les amandes douces, qui ne diffèrent des précédentes que par l'absence de l'amygdaline.

La formation de l'hydrure de benzoïle par la fermentation de l'amygdaline peut facilement s'expliquer au moyen de l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{40}H^{27}AzO^{22}}_{\text{Amygdaline.}} + 4\,HO = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{2}}_{\text{Hydrure de benzoïle.}} + \underbrace{C^{2}AzH}_{\text{Acide cyanhydriq.}} + \underbrace{2\,(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}.$$

Pour obtenir l'essence d'amandes amères, on forme une bouillie claire avec du tourteau d'amandes amères et de l'eau; on introduit le mélange dans un alambic et on l'abandonne à la macération pendant vingt-quatre heures, après quoi l'on procède à la distillation. Afin que la matière ne s'attache pas aux parois et ne pro-

duise pas d'huile empyreumatique qui viendrait altérer la substance qu'on se propose de recueillir, il est avantageux d'effectuer la distillation au moyen de la vapeur d'eau qu'on oblige à traverser la bouillie précédente. On recueille alors un mélange d'essence et d'eau renfermant une proportion très-appréciable d'acide cyanhydrique. On sépare l'essence de l'eau par décantation. L'eau qui surnage est saturée d'essence; on peut en recueillir une nouvelle portion en soumettant ce liquide à l'action d'une distillation ménagée.

L'essence qu'on recueille ainsi n'est pas pure, elle retient tout à la fois de l'acide cyanhydrique et de l'acide benzoïque. Pour la purifier, il faut la soumettre à une distillation fractionnée en rejetant les produits recueillis au commencement et à la fin de l'opération.

On peut également la débarrasser des acides cyanhydrique et benzoïque, en l'agitant vivement avec un lait de chaux, puis avec une dissolution de protochlorure de fer. On sépare ensuite l'essence des parties aqueuses, puis on la rectifie sur de la chaux vive. Les feuilles, l'écorce, les noyaux et les amandes de l'abricotier, du prunier, du pêcher, du merisier, etc., fournissent également de l'hydrure de benzoïle lorsqu'on les distille avec de l'eau.

§ 1141. Purifié, l'hydrure de benzoïle est un liquide huileux, incolore, réfractant fortement la lumière; sa saveur est âcre et aromatique; son odeur diffère peu de celle de l'essence brute d'amandes amères. Sa densité est de 1,043. La densité de sa vapeur est de 3,731. Il bout à 180 degrés. Il prend feu par l'approche d'un corps en combustion et brûle avec une flamme fuligineuse. Peu soluble dans l'eau, il se dissout en toute proportion dans l'alcool et dans l'éther.

Lorsqu'on fait passer ses vapeurs à travers un tube rempli de pierre ponce et chauffé au rouge, ce composé se dédouble en oxyde de carbone et benzine, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$C^{14}H^{6}O^{2} = 2CO + C^{12}H^{6}.$$

Abandonné au contact de l'air, surtout lorsqu'il est humide, l'hydrure de benzoïle en absorbe l'oxygène et se transforme totalement en une matière blanche, cristallisée en aiguilles satinées qui présentent tous les caractères de l'acide benzoïque.

Chauffé avec de l'hydrate de potasse solide, il dégage de l'hydrogène et se convertit en benzoate alcalin, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$C^{14}H^{6}O^{2} + (KO, HO) = C^{14}H^{5}O^{3}, KO + 2H.$$

Il se dissout dans une dissolution alcoolique de potasse; si l'on évite l'accès de l'air, il se précipite du benzoate sous la forme de paillettes cristallines; de l'eau ajoutée à la liqueur alcaline sépare une matière huileuse, qui par sa composition et ses caractères représente l'alcool benzoïque. La formation de ce produit peut s'expliquer au moyen de l'équation suivante :

$$\underbrace{2(C^{14}H^{6}O^{2})}_{\text{Hydr. de benzoïle.}} + KO, HO = \underbrace{C^{14}H^{8}O^{2}}_{\text{Alc. benzoïque.}} + \underbrace{C^{14}H^{5}O^{3}, KO.}_{\text{Benzoate de pot.}}$$

Lorsque l'hydrure de benzoïle est chargée d'acide cyanhydrique, comme cela arrive pour l'essence d'amandes amères brutes, il se convertit, sous l'influence de la potasse, en une substance isomère à laquelle on donne le nom de *benzoïne,* et qui ne diffère probablement de l'hydrure de benzoïle que par la condensation de ses éléments.

L'acide azotique ordinaire ne transforme qu'avec peine l'hydrure de benzoïle en acide benzoïque, même à la température de l'ébullition. L'acide nitrique fumant attaque énergiquement l'hydrure de benzoïle, il le dissout en dégageant beaucoup de chaleur; en ajoutant de l'eau à la dissolution, il se sépare une huile jaunâtre qui ne tarde pas à se concréter. Cette dernière, à laquelle on donne le nom d'*hydrure de nitrobenzoïle,* ne diffère, en effet, de l'hydrure que par la substitution de 1 équivalent de vapeur nitreuse à la place de 1 équivalent d'hydrogène.

L'acide sulfurique fumant forme avec l'hydrure de benzoïle une combinaison particulière susceptible de former quelques sels cristallisables dont la composition n'est pas bien définie; il se forme, en outre, dans certaines circonstances qui n'ont pas été suffisamment appréciées, des cristaux d'un corps neutre, insoluble dans l'eau, qu'on considère comme formé de la combinaison de 1 équivalent d'acide benzoïque et de 2 équivalents d'hydrure de benzoïle, auquel on donne pour cette raison le nom de *benzoate d'hydrure de benzoïle*.

L'ammoniaque produit par sa réaction sur l'hydrure de benzoïle différents composés, dont le plus important, désigné sous le nom d'*hydrobenzamide*, s'obtient par une élimination d'eau formée aux dépens de l'oxygène de l'hydrure et de l'hydrogène de l'ammoniaque.

Il est facile de se rendre compte de la production de cette substance au moyen de l'équation suivante :

$$3\,(C^{14}H^{6}O^{2}) + 2\,AzH^{3} = C^{42}H^{18}Az^{2} + 6HO.$$

L'aniline et les différentes bases ammoniacales se comportent d'une manière semblable avec l'hydrure de benzoïle.

L'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque donnent, par leur réaction sur l'hydrure de benzoïle, naissance à des composés sulfurés de nature particulière.

L'acide cyanhydrique forme avec l'hydrure de benzoïle une combinaison représentée par la formule

$$C^{14}H^{6}O^{2},\ C^{2}AzH.$$

Lorsqu'on évapore cette combinaison avec de l'acide chlorhydrique concentré, elle se transforme en fixant les éléments de l'eau en *acide formobenzoïlique* et ammoniaque. C'est ce qu'exprime l'équation suivante :

$$C^{14}H^{6}O^{2},\ C^{2}AzH + 4HO = AzH^{3} + C^{16}H^{8}O^{6}.$$

Les bisulfites alcalins forment avec l'hydrure de benzoïle des composés cristallisables et solubles dans l'eau ; on peut utiliser avec profit cette observation pour séparer l'hydrure de benzoïle de quelques huiles étrangères qui pourraient le souiller.

Le chlore et le brome agissent énergiquement sur l'hydrure de benzoïle, en donnant naissance à des produits de substitution ; l'iode n'exerce aucune action.

Le perchlorure de phosphore attaque l'hydrure de benzoïle avec une extrême énergie ; il se produit de l'oxychlorure de phosphore, ainsi qu'un composé qui ne diffère de l'hydrure de benzoïle qu'en ce que les 2 équivalents de l'oxygène de cette substance s'y trouvent remplacés par 2 équivalents de chlore. On donne à ce produit le nom de *chlorobenzol*. Sa formation s'explique facilement

au moyen de l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{2}}_{\text{Hydr. de benzoïle.}} + PhCl^{5} = PhCl^{3}O^{2} + \underbrace{C^{14}H^{6}Cl^{2}}_{\text{Chlorobenzol.}}$$

Ce dernier produit, traité par des dissolutions alcooliques de sulfures alcalins, échange tout son chlore pour une proportion équivalente de soufre, et donne naissance à un produit cristallisable en belles écailles blanches d'apparence nacrée, qu'on désigne sous le nom de *sulfobenzol*.

Ce même chlorobenzol régénère de l'hydrure de benzoïle lorsqu'on le chauffe avec des oxydes de mercure et d'argent ; l'action est des plus vives. La composition de l'hydrure de benzoïle est représentée par la formule

$$C^{14}H^{6}O^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

HYDRURE DE CUMYLE, OU ESSENCE DE CUMIN.

§ 1142. Ce produit, que renferme la graine du cumin, est accompagné dans la semence d'un hydrogène carboné liquide dont on le sépare au moyen de la distillation. A cet effet, on introduit l'essence brute dans une cornue qu'on chauffe au bain d'huile entre 200 et 210 degrés, et continuant l'opération jusqu'à ce qu'il ne passe plus rien. On change alors de récipient, et l'on distille le résidu dans un courant d'acide carbonique. Il est préférable d'agiter l'essence de cumin brute avec une solution moyennement concentrée d'un bisulfite alcalin ; on obtient alors une masse cristallisable qu'on sépare des matières étrangères en la comprimant entre des doubles de papier buvard ; on met ensuite en liberté l'hydrure de cumyle pur, en chauffant les cristaux avec une dissolution étendue de potasse caustique.

A l'état de pureté, c'est un liquide de couleur légèrement ambrée, présentant l'odeur forte et désagréable du cumin et doué d'une saveur âcre et brûlante. Il bout à 220 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 5,240.

Maintenu pendant un certain temps au contact de l'air à une température voisine de son point d'ébullition, il s'altère, se colore et se résinifie en produisant une certaine quantité d'acide cuminique.

L'hydrate de potasse solide le transforme rapidement à la température de 200 degrés en acide cuminique. Cette transformation, entièrement calquée sur celle que produit l'hydrure de benzoïle, peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$C^{20}H^{12}O^{2} + (KO, HO) = C^{20}H^{11}O^{3}, KO + 2H.$$

Tous les corps oxydants, tels que l'acide azotique étendu, l'acide chromique, le mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, le chlore humide, etc., transforment pareillement l'hydrure de cumyle en acide cuminique.

Le potassium attaque l'hydrure de cumyle à l'aide d'une douce chaleur. De l'hydrogène se dégage, et l'on obtient une masse gélatineuse amorphe, qui ne diffère de l'hydrure de cumyle que par la substitution de 1 molécule de potassium à 1 molécule d'hydrogène, et qu'on désigne pour cette raison sous le nom de *cumylure de potassium*.

Le chlore et le brome agissent énergiquement sur l'hydrure de cumyle en donnant naissance à des produits dérivés par substitution. Les bisulfites alcalins se combinent avec ce produit comme avec l'hydrure de benzoïle en donnant des produits cristallisés.

L'acide sulfhydrique et le sulfhydrate d'ammoniaque réagissent pareillement sur l'hydrure de cumyle en le transformant en des produits qui n'en diffèrent qu'en ce que tout l'oxygène s'y trouve remplacé par une quantité équivalente de soufre.

Enfin le perchlorure de phosphore agit très-énergiquement sur l'hydrure de cumyle, en le transformant en *chlorocumol*, homologue du chlorobenzol.

La composition de l'hydrure de cumyle est exprimée par la formule

$$C^{20}H^{12}O^{2}.$$

§ 1143. On rencontre dans plusieurs graines de la famille des Ombellifères, et notamment dans l'anis, la badiane, le fenouil, l'estragon, des produits huileux dont la composition est entièrement identique à l'hydrure de cumyle, mais dont les propriétés sont essentiellement différentes.

HYDRURE DE SALICYLE, OU ALDÉHYDE SALICYLIQUE.

§ 1144. Ce produit, retiré pour la première fois des fleurs de la reine des prés (*Spiræa ulmaria*) par M. Pagenstecher, pharmacien à Berne, a été reproduit artificiellement par M. Piria, en faisant réagir un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse sur la salicine, substance cristallisable contenue dans l'écorce de certains saules. Les proportions suivantes, indiquées par M. Ettling, fournissent les meilleurs résultats. Ces proportions sont :

Salicine	3	parties.
Bichromate de potasse	3	»
Acide sulfurique concentré	$4\frac{1}{2}$	»
Eau	36	»

On mélange intimement le bichromate de potasse avec la salicine, et après y avoir versé les deux tiers de l'eau, on y ajoute l'acide sulfurique étendu de l'autre tiers, puis on agite encore une fois. Il se manifeste bientôt une action qui se traduit par un dégagement gazeux, faible mais constant, qui dure environ trois quarts d'heure. Le liquide prend en même temps une couleur émeraude et s'échauffe dès que cette première réaction a cessé; on chauffe la cornue qui contient le mélange à l'aide de quelques charbons, et l'on conduit l'opération avec une très-grande lenteur.

Il se dégage des vapeurs, qui se condensent dans le récipient en formant deux couches, dont l'inférieure est une matière huileuse, de couleur ambrée, qui constitue l'hydrure de salicyle brut. Le résidu de la cornue renferme une dissolution d'alun de chrome que surnage une matière résineuse, provenant d'une altération secondaire de l'hydrure de salicyle. En employant la méthode précédente, on retire de 250 grammes de salicine environ 60 grammes d'hydrure de salicyle, c'est-à-dire à peu près le quart.

D'après Wœhler, on peut remplacer avec avantage, au point de vue économique, la salicyne pure par l'extrait aqueux de l'écorce de saule.

§ 1145. A l'état de pureté, l'hydrure de salicyle se présente sous la forme d'une huile ambrée se colorant promptement en rouge

intense au contact de l'air. Son odeur aromatique et agréable ressemble à celle de l'essence d'amandes amères. Sa saveur est âcre et brûlante. Sa densité est de 1,173 à 13 degrés; la densité de sa vapeur est égale à 4,276. Il bout à 196 degrés et se concrète par un froid de 1 degré.

L'eau dissout une quantité notable d'hydrure de salicyle. Cette dissolution, qui n'exerce aucune action sur la teinture du tournesol, colore en rouge violacé très-intense les sels de peroxyde de fer. L'alcool et l'éther le dissolvent en fortes proportions.

Les alcalis caustiques dissolvent l'hydrure de salicyle en formant des produits cristallisables qui s'altèrent promptement au contact de l'atmosphère. Chauffé avec de la potasse solide, il produit un dégagement abondant de gaz hydrogène avec formation de salicylate de potasse.

Cette transformation s'exprime au moyen de l'équation

$$C^{14}H^{6}O^{4} + (KO, HO) = C^{14}H^{5}O^{5}, KO + 2H.$$

L'hydrure de salicyle chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins et produit des salicylures métalliques. Le potassium agit sur l'hydrure de salicyle à l'aide d'une douce chaleur, met en liberté de l'hydrogène, et donne encore naissance à du salicylure de potassium.

Le chlore et le brome transforment l'hydrure de salicyle en produits cristallisables, qui n'en diffèrent que par la substitution de 1 équivalent de l'un ou de l'autre de ces corps à la place de 1 équivalent d'hydrogène. L'iode n'exerce pas d'action sur cette substance. L'acide azotique fumant transforme à froid l'hydrure de salicyle en un produit cristallisé, qui n'en diffère que par la substitution de 1 équivalent de vapeur nitreuse à 1 équivalent d'hydrogène.

Les bisulfites alcalins forment avec l'hydrure de salicyle des composés cristallisés, analogues à ceux que produisent les hydrures de benzoïle et de cumyle.

L'ammoniaque convertit l'hydrure de salicyle en un composé, qu'on désigne sous le nom de *salhydramide,* dont le mode de formation et la composition correspondent de la manière la plus parfaite à l'hydrobenzamide.

Le sulfhydrate d'ammoniaque transforme l'hydrure de salicyle en un produit d'apparence résinoïde, qui n'en diffère qu'en ce

que la moitié de l'oxygène s'y trouve remplacée par une proportion équivalente de soufre.

La composition de l'hydrure de salicyle est exprimée par la formule

$$C^{14} H^6 O^4 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Ce composé possède, comme on le voit, la même composition que l'acide benzoïque, et l'état de condensation des éléments s'y trouve exactement le même. Tous deux forment avec les bases des sels qui présentent la même composition, mais dont les réactions sont essentiellement différentes; c'est encore là un de ces curieux exemples d'isomérie que nous présente si fréquemment l'étude des matières organiques.

§ 1146. Si nous jetons un coup d'œil sur les composés dont nous venons de tracer l'histoire, nous reconnaîtrons facilement que ces aldéhydes si variées, quoique présentant un très-grand nombre de propriétés communes, se scindent néanmoins en deux groupes parfaitement distincts. A la tête des premiers vient se placer l'aldéhyde vinique; à la tête des seconds, l'aldéhyde benzoïque.

L'aldéhyde vinique et ses congénères forment avec les bisulfites alcalins des composés cristallisables, de même que celles du second groupe. Exposées au contact de l'air, elles fixent l'une et l'autre 2 molécules d'oxygène et se transforment en acides volatils qui se correspondent parfaitement. Sous l'influence de l'hydrate de potasse et d'une température de 200 degrés, les unes et les autres dégagent de l'hydrogène en se transformant en ces mêmes acides volatils; mais ce qui les distingue essentiellement l'une de l'autre, c'est d'une part l'action de l'ammoniaque, et de l'autre l'action de l'acide sulfhydrique et du sufhydrate d'ammoniaque. En effet, dans le premier cas, c'est-à-dire avec l'aldéhyde vinique, il se forme une combinaison pure et simple de l'aldéhyde avec l'ammoniaque, tandis que dans le second, c'est-à-dire dans celui de l'aldéhyde benzoïque, il y a formation d'eau et d'un produit azoté, de nature particulière, qui ne rappelle en rien l'aldéhyde primitive. Ce produit, dans le cas de l'aldéhyde vinique et de ses analogues, se comporte, sous l'influence d'une lessive alcaline, à la manière de l'aldéhyde elle-même, au lieu qu'avec l'aldéhyde benzoïque et ses congénères il y a formation d'un alcaloïde par

un simple jeu d'isomérie. Tandis que dans le premier cas, avec l'acide sulfhydrique, on obtient un produit de composition analogue et de même groupement; avec les seconds, on obtient bien encore un produit de composition analogue, mais dont le groupement est essentiellement différent. Enfin, avec le sulfhydrate d'ammoniaque, on obtient dans le premier cas des produits sulfurés, jouissant des propriétés basiques; dans le second, on n'observe absolument rien de semblable.

ACÉTONES.

§ **1147.** A ces composés si pleins d'intérêt viennent s'en rattacher d'autres, dont l'acétone peut être considérée comme le type, et que par suite on désigne sous le nom générique d'*acétones*. Nous n'entrerons ici dans aucun détail relativement à l'étude de ces différents produits aussi nombreux que les acides d'où ils dérivent. Je me contenterai de vous tracer, en quelques mots, l'histoire de l'acétone proprement dite; j'essayerai de vous expliquer sa constitution, et je m'efforcerai de vous faire saisir les liens qui existent entre les acétones et les aldéhydes.

Je vous ai fait voir plus haut, § **1112**, que lorsqu'on soumet à la distillation sèche l'acétate de chaux pur, il se dégage un liquide inflammable et très-volatil, auquel on a donné le nom d'*acétone*.

La formation de ce composé s'explique en vertu de l'équation

$$C^4H^3O^3CaO = CO^2CaO + C^3H^3O.$$

Or, la formule précédente ne représentant que 2 volumes de vapeur, on a été conduit à la doubler pour avoir le véritable équivalent de l'acétone; on a, dans ce cas,

$$C^6H^6O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

L'action des acides sur cette substance avait conduit tout d'abord à la considérer comme un alcool analogue à l'acide vinique, auquel on avait donné le nom d'*alcool mésitique*. L'acide sulfurique concentré dissout, en effet, l'acétone à froid, en s'échauffant et formant un acide copulé semblable à l'acide sulfovinique, et de plus, lorsqu'on élève convenablement la température du mélange, il met en liberté deux composés volatils, dont l'un correspond à l'oxyde d'éthyle et l'autre au gaz oléfiant, ces composés étant

représentés par les formules

$$C^6H^5O \quad \text{et} \quad C^6H^4.$$

Mais lorsqu'on examine ces produits d'une manière plus attentive, on observe qu'il faut tripler la formule du carbure d'hydrogène, et le véritable équivalent de l'éther mésitique nous est encore inconnu, de telle sorte qu'en réalité il n'existe pas le moindre lien entre l'acétone et le groupe des alcools. L'acétone étant, en outre, un corps parfaitement neutre, nous ne saurions non plus le rapprocher des acides que nous avons examinés dans la leçon précédente.

Or, lorsqu'on agite l'acétone avec du bisulfite de potasse ou de soude, il se sépare bientôt un composé cristallin entièrement analogue à celui que fournit l'aldéhyde vinique dans les mêmes circonstances. De même, sous l'influence de l'ammoniaque et de l'acide sulfhydrique, de l'ammoniaque et du sulfure de carbone, l'acétone se comporte à la manière de l'aldéhyde. En se basant sur ces faits, on a été conduit à rapprocher ces deux substances et à considérer l'acétone comme dérivant de ce produit par la substitution de 1 molécule de méthyle à la place de 1 molécule d'hydrogène; on aurait ainsi :

Aldéhyde...... $C^4H^4O^2 = 4$ vol. vap.,
Acétone....... $C^4H^3(C^2H^3)O^2 = 4$ vol. vap.

Toutes les acétones pourraient, de même que l'acétone acétique, se rattacher à une aldéhyde correspondante.

Or, comment se rendre compte de la production de l'acétone? Supposons que, dans la formation de ce produit, il intervienne 2 molécules d'acétate, réagissant l'une sur l'autre, pour former une seule molécule de ce produit; il est évident, qu'en distillant un mélange d'acétate et d'un autre sel formé d'une acide analogue, il doit se produire une acétone intermédiaire. Tel est le résultat auquel est arrivé M. Williamson en soumettant à la distillation un mélange d'acétate et de valérate alcalins, employés à équivalents égaux; il a obtenu, de la sorte, un produit, bouillant régulièrement à la température de 120 degrés, dont la composition, représentée par la formule

$$C^{12}H^{12}O^2 = 4 \text{ vol. vap.},$$

est intermédiaire entre celle de l'acétone et de la valérone, et doit être exprimée de la manière suivante :

$$C^4H^3(C^8H^9)O^2 = 4 \text{ vol. vap.},$$

entièrement analogue à celle de l'acétone normale.

En distillant donc un mélange d'un acétate alcalin avec un sel alcalin, formé par un acide quelconque de cette série, on doit obtenir une série de composés représentés par la formule générale

$$C^4H^3\ (C^mH^{m+1})\ O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Il suit de là qu'en distillant avec un formiate alcalin un sel formé par l'un des acides volatils quelconques que nous avons étudiés dans la leçon précédente, on doit reproduire l'aldéhyde correspondante à cet acide. Or, tel est le résultat remarquable auquel est arrivé tout récemment M. Piria, en soumettant à la distillation un mélange de benzoate et de formiate alcalins. Il se produit de l'acide carbonique qui s'unit à la base alcaline, tandis qu'il distille de l'huile d'amandes amères parfaitement pure. Un mélange de cuminate et de formiate alcalins fournit pareillement de l'hydrure de cumyle. Ces réactions fort curieuses peuvent s'exprimer au moyen des équations suivantes :

$$\left.\begin{matrix} C^{14}H^5O^3 \\ C^2HO^3 \end{matrix}\right\} 2KO = 2(CO^2, KO) + \underbrace{C^{14}H^6O^2}_{\text{Hydrure de benzoïle}},$$

$$\left.\begin{matrix} C^{20}H^{11}O^3 \\ C^2HO^3 \end{matrix}\right\} 2KO = 2(CO^2, KO) + \underbrace{C^{20}H^{12}O^2}_{\text{Hydrure de cumyle}}.$$

Cette réaction permet donc de passer d'un acide à l'aldéhyde qui lui correspond et par suite de remonter à l'alcool, puisque, ainsi que nous l'avons démontré dans une leçon précédente, il suffit de faire agir sur l'hydrure de benzoïle ou sur l'hydrure de cumyle une dissolution alcoolique de potasse pour donner naissance aux alcools benzoïque et cuminique.

CINQUANTE-QUATRIÈME LEÇON.

ACIDES SE RATTACHANT AUX ALDÉHYDES.

Acide lactique; préparation, propriétés. — Acides glycollique et homolactique. = Acide oxalique. — Acide succinique. — Acide adipique. — Acide pimélique. — Acide subérique. — Acide sébacique. = Acides se rattachant aux acides aromatiques. — Acides phtalique et insolinique.

§ 1148. Aux acides du groupe formique viennent s'en rattacher quelques autres n'en différant que par 2 molécules d'oxygène de plus, dont un seul a jusqu'à présent été l'objet de recherches considérables : c'est l'*acide lactique*. Nous étudierons d'une manière toute spéciale ce composé qui jouit d'une importance réelle, tant au point de vue de ses réactions intéressantes, qu'à celui de sa facile production par la métamorphose des matières sucrés. Il est probable qu'on découvrira toute une série de produits analogues devant se rattacher aux différentes aldéhydes homologues de l'aldéhyde vinique, de la même manière que l'acide lactique se rattache à cette dernière, ainsi que l'a prouvé récemment M. Strecker dans un travail fort remarquable. Ce chimiste a fait voir, en effet, que dans l'action réciproque de l'acide nitreux et de l'*alanine*, cette substance se convertissait entièrement en acide lactique. En faisant agir l'acide nitreux sur la leucine, j'ai moi-même observé la production d'un acide liquide qui présente des liens étroits avec l'aldéhyde valérique.

Ces acides paraissent jouir de la propriété curieuse de se transformer, sous l'influence de la chaleur, en une substance neutre en perdant 2 équivalents d'eau. Cette dernière, en fixant de nouveau ces 2 équivalents d'eau, régénère à son tour l'acide primitif.

Il existe donc entre ces corps neutres et l'acide d'où ils dérivent les mêmes relations que celles qu'on observe entre l'oxyde de carbone et l'acide formique. Ainsi, de même que

$$C^2O^2 \text{ en fixant } 2HO \text{ donne } C^2H^2O^4,$$

de même

$$C^6H^4O^4 \text{ en fixant } 2HO \text{ donne } C^6H^6O^6.$$

Tout porte à croire qu'une étude comparée de ces deux groupes doit conduire à des résultats intéressants; quoi qu'il en soit, je n'insisterai pas davantage sur ces rapprochements purement spéculatifs, et je me bornerai simplement à vous décrire les propriétés de ces différentes substances.

ACIDE LACTIQUE.

§ 1149. Ce composé, découvert par Scheele dans le lait aigri, fut retrouvé plus tard par Berzelius dans la chair des animaux récemment tués. Braconnot l'a rencontré dans l'eau sûre des amidonniers, dans le jus de betterave fermenté, dans les pois et les haricots cuits. M. Liebig en a constaté l'existence dans la choucroûte, qui le renferme en assez grande abondance. Enfin, tout récemment M. Strecker a fait voir dans d'intéressantes recherches que l'acide lactique se rattache à l'aldéhyde, d'où on peut le faire dériver à l'aide de réactions fort ingénieuses. Toutes les fois que du sucre ou des matières amylacés se trouvent en présence de certains ferments, ces substances se transforment en acide lactique.

Si l'on introduit, par exemple, dans un vase, de l'orge germée fortement humectée d'eau, l'amidon contenu dans le grain se change d'abord en sucre sous l'influence de la diastase qui y est contenue; puis cette dernière se modifie graduellement par son exposition à l'air, et se convertit en un ferment capable de changer à son tour le sucre en acide lactique.

Les membranes animales, convenablement modifiées par leur exposition au contact de l'air, peuvent aussi, d'après les observations de M. Fremy, transformer, d'une manière complète, une dissolution de sucre en acide lactique.

Enfin la méthode suivante, due à MM. Boutron et Fremy, permet d'obtenir cet acide en quantité considérable. Elle est fondée sur l'action exercée par la caséine soit sur le lactose contenu dans le lait, soit sur la glucose ou le sucre cristallisable. A cet effet, on introduit dans un flacon de 6 à 7 litres de capacité 3 à 4 litres de lait auxquels on ajoute 200 à 300 grammes de lactose ou de glucose, et l'on abandonne les matières à l'air à la température

d'environ 20 degrés. Au bout de quelques jours, la liqueur ayant acquis une réaction fortement acide, on la sature par du bicarbonate de soude, de manière à la neutraliser complétement. Cette précaution est importante, car, sans cela, la caséine se coagulant sous l'influence de l'acide lactique formé, deviendrait inactive. Au bout d'un certain temps, la liqueur manifestant une réaction acide, on la sature comme précédemment, et l'on répète ces traitements jusqu'à la conversion complète du sucre en acide lactique. Une fois que la transformation est entièrement opérée, on fait bouillir le lait afin de coaguler la caséine, on filtre et l'on évapore avec précaution; on obtient de la sorte une matière sirupeuse fortement acide qu'on reprend par de l'alcool bouillant qui ne dissout que le lactate de soude. On verse alors dans cette liqueur une quantité convenable d'acide sulfurique, qui forme avec la soude un précipité, tandis que l'acide lactique demeure en dissolution. Afin de l'obtenir plus pur, on le sature par de la craie, on fait cristalliser le lactate de chaux, on le dissout dans l'eau, puis on décompose la dissolution par l'acide oxalique.

Il est important, dans la préparation de l'acide lactique au moyen de la fermentation du sucre, de ne pas abandonner le mélange à l'air pendant un temps trop considérable, sans quoi l'acide lactique se décomposerait à son tour pour donner naissance à de l'acide butyrique.

§ 1150. L'acide lactique bien pur est incolore, inodore; sa saveur est fortement acide. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau et l'alcool, il est peu soluble dans l'éther.

Dans son plus grand état de concentration il est sirupeux; sa densité est égale à 1,215.

L'acide azotique concentré le transforme en acide oxalique. Il coagule sur-le-champ le lait bouillant. Il dissout avec une extrême facilité le phosphate de chaux des os. Peut-être faut-il rapporter à sa production anormale dans l'économie les causes du rachitisme.

Quand on le fait bouillir avec de l'acétate de potasse, il en dégage de l'acide acétique. Il ne forme aucun trouble dans les eaux de chaux, de baryte et de strontiane. Lorqu'on chauffe l'acide lactique avec de l'acide sulfurique concentré, de l'oxyde de carbone pur se dégage sans trace d'acide carbonique. Verse-t-on de l'eau

dans la dissolution qui est fortement colorée en brun, alors que le gaz a cessé de se dégager, il se sépare une matière noire.

Lorsqu'on soumet à la distillation l'acide lactique sirupeux, il perd vers 150 degrés son équivalent d'eau de constitution et se transforme en acide lactique anhydre

$$C^6H^5O^5.$$

Vers 200 degrés, un nouvel équivalent d'eau se sépare encore, et l'on voit se condenser, sur les parois froides de la cornue et du récipient qui y est adapté, un corps cristallisé, qu'on purifie en le comprimant entre des doubles de papier buvard et le dissolvant dans l'alcool. Cette substance, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^6H^4O^4,$$

cristallise par le refroidissement de la dissolution alcoolique en larges tables rhomboïdales, incolores et transparentes.

Ce produit, qu'on désigne sous le nom de *lactide*, est insoluble dans l'eau. Mis en présence de ce liquide, il l'absorbe graduellement et se change d'abord en acide lactique anhydre, puis en acide lactique hydraté. Cette transformation se produit plus rapidement à la température de l'ébullition; elle est plus prompte encore lorsqu'on fait intervenir une base. C'est le premier exemple qui ait été signalé d'un corps neutre se changeant par un simple phénomène d'hydratation en un acide énergique; il est entièrement comparable à celui de la conversion de l'oxyde de carbone en acide formique.

Dans la distillation de l'acide lactique il se forme, outre le lactide et l'acide lactique anhydre, une substance liquide, d'une odeur forte et pénétrante, qui présente à l'égard de l'acide lactique une relation analogue à celle qu'on observe entre l'acétone et l'acide acétique. Ce produit, qu'on désigne pour cette raison sous le nom de *lactone*, possède une composition représentée par la formule

$$C^{10}H^8O^4.$$

Il se produit également une certaine quantité d'aldéhyde.

Le lactide absorbe le gaz ammoniac sec et forme un produit cristallisable, qui n'est autre chose que la *lactamide ;* ce même produit prend encore naissance dans l'action réciproque du gaz ammo-

niac sec et de l'acide lactique anhydre; dans ce cas, il y a élimination d'eau. La lactamide, en fixant 2 équivalents d'eau, régénère du lactate d'ammoniaque.

§ 1151. Lorsqu'on maintient un mélange d'acide benzoïque et d'acide lactique à 200 degrés, jusqu'à ce qu'il cesse de dégager des vapeurs aqueuses, on obtient un résidu qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Cette masse est formée par un mélange d'acide benzoïque et d'un nouvel acide désigné sous le nom d'*acide benzolactique*, qu'on sépare en le traitant par une quantité de carbonate de soude insuffisante, qui dissout l'acide benzolactique seul. La formation de ce produit s'explique au moyen de l'équation

$$2\,C^{14}H^{6}O^{4} + C^{12}H^{12}O^{12} = C^{40}H^{20}O^{16} + 4\,HO.$$

Celui-ci se présente sous la forme de cristaux incolores, tantôt aplatis, tantôt allongés, présentant une analogie manifeste avec ceux de l'acide benzoïque.

La composition de l'acide lactique est exprimée par la formule

$$C^{6}H^{6}O^{6}.$$

ACIDE GLYCOLLIQUE.

§ 1152. Ce composé, qu'on peut considérer comme un homologue de l'acide lactique, s'obtient en faisant passer de l'acide nitreux dans une dissolution aqueuse de glycocolle; il se dégage de l'azote, et si l'on traite la liqueur par l'éther, celui-ci se charge de l'acide glycollique qu'il abandonne par l'évaporation sous la forme d'un sirop.

La formation de ce produit s'explique au moyen de l'équation

$$C^{4}H^{5}AzO^{4} + AzO^{3} = C^{4}H^{4}O^{6} + HO + 2\,Az.$$

L'acide glycollique, ainsi préparé, présente à son maximum de concentration l'aspect d'un sirop épais qui ressemble beaucoup à l'acide lactique. Il se dissout en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa saveur est fort acide, il ne précipite pas les sels métalliques, il donne naissance à des sels cristallisables, mais qui forment difficilement des cristaux parfaitement nets.

La composition de l'acide glycollique est exprimée par la formule

$$C^{4}H^{4}O^{6}.$$

§ 1153. M. Cloëz a signalé dans les eaux mères de la fabrication du fulminate de mercure, l'existence d'un acide auquel il donne le nom d'*acide homolactique*, qui présente la même composition que l'acide glycollique.

C'est un liquide incolore, inodore et sirupeux. Il est très-avide d'eau, dans laquelle il se dissout en toute proportion; l'alcool et l'éther le dissolvent en quantité considérable. Sa saveur est fortement acide, il coagule le lait à la manière de l'acide lactique. Chauffé au-dessus de 200 degrés, il se décompose en donnant des vapeurs blanches qui se condensent en un corps blanc, solide, analogue au lactide; on obtient en même temps un abondant résidu charbonneux. L'acide homolactique forme avec la baryte et l'oxyde d'argent des sels très-nettement cristallisés.

---

§ 1154. M. Gerhardt a démontré de la manière la plus évidente qu'il existe une classe d'acides bibasiques ayant pour premier terme l'acide oxalique, présentant entre eux des analogies tout aussi manifestes que celles qu'on observe entre les composés du groupe formique. Ces deux séries ont entre elles les liens les plus étroits, et l'expérience de M. Dessaignes, relativement à la conversion de l'acide butyrique en acide succinique, prouve d'une manière assez évidente avec quelle facilité on peut passer de l'une à l'autre. Le tableau suivant fait d'ailleurs parfaitement ressortir les analogies que nous venons de signaler entre ces deux séries:

Ac. formique.........	$C^2 H^2 O^4$,		
» acétique.........	$C^4 H^4 O^4$,	Ac. oxalique	$C^4 H^2 O^8$,
» propionique......	$C^6 H^6 O^4$,	?	
» butyrique........	$C^8 H^8 O^4$,	» succinique....	$C^8 H^6 O^8$,
» valérique........	$C^{10} H^{10} O^4$,	» pyrotartrique..	$C^{10} H^8 O^8$,
» caproïque........	$C^{12} H^{12} O^4$,	» adipique......	$C^{12} H^{10} O^8$,
» œnanthylique....	$C^{14} H^{14} O^4$,	» pimélique.....	$C^{14} H^{12} O^8$,
» caprylique.......	$C^{16} H^{16} O^4$,	» subérique.....	$C^{16} H^{14} O^8$,
» pélargonique.....	$C^{18} H^{18} O^4$,	?	
» rutique..........	$C^{20} H^{10} O^4$,	» sébacique.....	$C^{20} H^{18} O^8$.

Nous allons étudier successivement ces différents composés en nous appesantissant d'une manière plus particulière sur l'acide oxalique, le plus important de cette série.

ACIDE OXALIQUE.

§ 1155. Cet acide se rencontre dans la nature. Il prend naissance dans une foule de réactions chimiques. On le désignait autrefois sous le nom d'acide *saccharin*, pour rappeler sa formation au moyen de l'action de l'acide azotique sur le sucre.

On ne le connaît pas à l'état anhydre. Tel qu'on le rencontre dans le commerce, il a pour formule

$$C^2O^3 + 3HO.$$

Desséché, il perd 2 équivalents d'eau et présente alors la composition

$$C^2O^3 + HO.$$

L'acide oxalique cristallise en prismes quadrilatères incolores et transparents, terminés par des sommets dièdres. Il cristallise mieux dans l'alcool étendu que dans l'eau.

Sa saveur est très-aigre, il rougit fortement le tournesol.

Soumis à l'action de la chaleur, il fond dans son eau de cristallisation, puis se décompose et se volatilise en partie. Il se dégage un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone, il distille de l'acide formique et il se sublime en même temps de l'acide monohydraté. Si l'acide est bien pur, il ne reste qu'une faible proportion d'un résidu charbonneux.

L'oxygène ne l'altère pas. Il en est de même du chlore. L'acide chlorhydrique le dissout sans l'attaquer. L'acide azotique concentré le décompose à l'aide de la chaleur et le transforme en acide carbonique. Chauffé avec un grand excès d'acide sulfurique concentré, il se décompose en acide carbonique et oxyde de carbone qui se dégagent à volumes égaux. Nous avons mis à profit cette propriété, § 318, pour nous procurer d'une manière commode l'oxyde de carbone.

Les peroxydes de plomb, de manganèse, de cobalt, etc., détruisent une partie de l'acide oxalique avec lequel on les fait bouillir, et ramenés à l'état de protoxyde, ils se combinent avec la portion non altérée. Il se dégage en même temps de l'acide carbonique.

La réaction s'explique au moyen de l'équation

$$2(C^2O^3, 3HO) + MnO^2 = C^2O^3, MnO + 2CO^2 + 6HO.$$

L'acide oxalique dissous décompose le chlorure d'or ; il se dégage de l'acide carbonique, et il se produit un dépôt d'or métallique.

L'acide oxalique est bien plus puissant que l'acide carbonique, bien qu'il contienne moins d'oxygène que ce dernier. Pour faire disparaître cette difficulté, M. Dulong proposa de le considérer comme un hydracide représenté par la formule suivante :

$$C^2O^4, H.$$

Dans cette manière de voir, les réactions précédentes s'expliqueraient sans difficulté.

L'acide oxalique se rencontre en assez grande quantité dans la nature. L'oxalate acide de potasse se trouve dans un assez grand nombre de plantes et principalement dans celles du genre *Oxalis*, de là le nom de *sel d'oseille*, sous lequel on le désigne dans le commerce.

La soude existe à l'état d'oxalate dans les varechs. Les lichens qui croissent sur les pierres calcaires contiennent d'énormes quantités d'oxalate de chaux.

Certains calculs de l'homme sont presque entièrement formés de cet oxalate ; comme ceux-ci sont recouverts d'aspérités, ils déchirent souvent la vessie et se recouvrent de sang qui les colore en rouge brun, ce qui leur donne l'aspect des mûres ; c'est en raison de cette apparence qu'on leur donne le nom de *calculs mûraux*.

§ 1156. On l'extrait facilement du sel d'oseille. A cet effet, on dissout ce sel dans l'eau, puis on verse dans la dissolution de l'acétate de plomb ; il se produit ainsi de l'oxalate de plomb insoluble qu'on lave et qu'on décompose ensuite, soit par l'acide sulfurique, soit par l'hydrogène sulfuré.

On peut le préparer artificiellement en faisant réagir sur 1 partie de sucre ou d'amidon 7 à 8 parties d'acide azotique. On fait subir à l'acide ainsi préparé plusieurs cristallisations ; on l'obtient en dernier lieu sous forme de cristaux assez volumineux et très-purs.

Il est important de prolonger suffisamment l'action de l'acide azotique, sans quoi on n'obtiendrait qu'un acide visqueux, désigné sous le nom d'*acide saccharique*.

L'acide oxalique forme avec les bases des sels neutres, des sels acides et des sels basiques.

Les oxalates anhydres sont détruits par la distillation sans laisser de résidu charbonneux. Si le sel contient une base susceptible de retenir l'acide carbonique au rouge, il se dégagera de l'oxyde de carbone pur. Si le carbonate ne peut résister à cette température, il se dégagera des volumes égaux d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. Enfin si l'oxalate contient un oxyde très-réductible, il ne se dégagera que de l'acide carbonique et l'on obtiendra le métal pour résidu.

Si l'oxalate est hydraté, il se dégage en outre des composés de carbone et d'hydrogène.

Les oxalates sont en général fort peu solubles. Les oxalates neutres solubles perdent de leur solubilité lorsqu'on leur ajoute un excès d'acide; le contraire a lieu pour les oxalates insolubles.

Ces composés peuvent s'obtenir soit par la réaction du métal sur l'acide dissous dans l'eau, soit en faisant réagir cet acide sur les bases libres ou carbonatées, ou bien enfin par la méthode des doubles décompositions.

§ 1157. L'oxalate d'ammoniaque donne des produits remarquables lorsqu'on le soumet à la distillation. Pour opérer cette dernière, on place l'oxalate dans une cornue munie d'un récipient tubulé auquel on adapte un tube propre à recueillir les gaz. On chauffe peu à peu la cornue, l'oxalate devient opaque, puis laisse dégager une eau ammoniacale; la décomposition se propage bientôt dans toute la masse, et l'on obtient un léger résidu de charbon.

Pendant la distillation il se dégage de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'ammoniaque et du cyanogène.

On trouve dans l'allonge et dans le récipient une grande quantité de carbonate d'ammoniaque accompagné d'une matière d'un blanc grisâtre, insoluble dans l'eau, qu'il est facile de purifier en la lavant à plusieurs reprises avec ce liquide.

Cette matière, à laquelle M. Dumas a donné le nom d'*oxamide*, se représente par la formule

$$C^2H^2AzO^2,$$

qu'on peut écrire ainsi :

$$C^2O^2,\ AzH^2.$$

Sa formation au moyen de l'oxalate d'ammoniaque s'explique

facilement. En effet, on a

$$C^2O^3, AzH^3, HO - 2HO = C^2O^2, AzH^2.$$

L'oxamide à l'état de pureté est d'un beau blanc. Elle est dépourvue d'odeur et de saveur. Son action sur les réactifs colorés est nulle. Soumise à la distillation, une partie se sublime, l'autre se décompose.

L'eau froide la dissout à peine, l'eau bouillante en dissout un peu et l'abandonne par le refroidissement sous forme de flocons cristallins.

Sous diverses influences, l'oxamide peut fixer de l'eau et reproduire de l'oxalate d'ammoniaque; c'est ainsi qu'agissent les acides puissants, les bases énergiques.

L'oxamide est le type de cette classe de composés qu'on désigne sous le nom d'*amides*.

Lorsqu'on remplace l'oxalate neutre d'ammoniaque par l'oxalate acide, on obtient un acide amidé, découvert par M. Balard, et désigné par lui sous le nom d'*acide oxamique*. La formation de ce produit s'explique au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^4O^6(AzH^4O, HO)}_{\text{Oxalate acide d'ammoniaq.}} = 2HO + \underbrace{C^4H^2AzO^5, HO}_{\text{Acide oxamique.}}$$

La composition de l'acide oxalique est représentée par la formule

$$C^4H^2O^8 = C^2O^6, 2HO.$$

Cet acide forme deux classes des sels représentés par les formules

$$C^2O^6, 2MO = C^4M^2O^8,$$
$$C^2O^6, (MO, HO) = C^4HMO^8.$$

§ 1158. Dans le traitement des acides gras à molécule complexe, tels que les acides margarique, stéarique, oléique, par l'acide azotique de concentration moyenne, il se forme simultanément des acides appartenant au groupe formique et au groupe oxalique, tels que les acides succinique, pimélique, subérique, etc. Nous allons passer en revue d'une manière sommaire ces différents composés, dont il est regrettable qu'on n'ait pas fait une étude suffisamment approfondie.

ACIDE SUCCINIQUE.

§ 1159. Cet acide, connu depuis fort longtemps, fut obtenu pour la première fois par la distillation sèche du succin, ce qui lui fit donner son nom. On le rencontre à l'état salin dans les feuilles et les tiges de l'absinthe, ainsi que dans la laitue vireuse.

Par l'action prolongée de l'acide azotique sur les corps gras, on donne naissance à des quantités plus ou moins considérables de cet acide. L'acide butyrique, par une longue ébullition avec cet agent, se transforme pareillement en acide succinique. Enfin l'asparagine et le malate de chaux se transforment au moyen de la fermentation, qui agit d'une manière tout inverse, en acide succinique. Le procédé le plus avantageux pour la préparation de cet acide consiste à faire fermenter du malate de chaux avec du fromage pourri. Les proportions les plus convenables, suivant M. Liebig, sont 1 ½ kilogramme de malate de chaux brut, 5 litres d'eau chauffée à 40 degrés et 120 grammes de fromage pourri préalablement réduit à l'état d'émulsion avec une petite quantité d'eau. Le mélange, abandonné à lui-même à une température de 30 à 40 degrés, dégage du gaz carbonique pendant quatre à cinq jours. Dans une semblable expérience, 1 ½ kilogramme de malate de chaux a fourni environ 450 à 480 grammes d'acide succinique parfaitement blanc.

L'acide succinique cristallise en prismes rhomboïdaux ; il se présente ordinairement sous la forme de tables rhombes ou de tables hexagones. Les cristaux dépourvus d'odeur sont inaltérables à l'air et possèdent une forte saveur acide.

Il est soluble dans l'eau, plus à chaud qu'à froid.

L'alcool le dissout moins bien; l'éther n'en dissout que des traces. Il fond à 180 degrés, et bout à 235 en se décomposant en eau et en acide succinique anhydre.

L'acide azotique bouillant n'altère pas l'acide succinique ; il en est de même d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse. Le chlore ne l'attaque pas non plus; il en est de même d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse. Le perchlorure de phosphore le transforme en acide succinique anhydre, acide chlorhydrique et oxychlorure de phosphore. D'après Tromsdorff, lorsqu'on le distille avec un mélange d'acide

sulfurique et de peroxyde de manganèse, il donne de l'acide acétique.

Au contact du perchlorure de phosphore, l'acide succinique anhydre se transforme en chlorure de succinyle. C'est ce qu'exprime l'équation

$$C^8H^4O^6 + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + ClH + C^8H^3ClO^4.$$

La composition de l'acide succinique est représentée par la formule

$$C^8H^6O^8.$$

Cet acide forme avec les bases deux classes de sels qui sont représentés par les formules

Succinates neutres....... $C^8H^4O^6, 2MO = C^8H^4M^2, O^8$,
Succinates acides........ $C^8H^4O^6, (MO, HO) = C^8H^5MO^8$.

La plupart de ces sels résistent à la température de 200 degrés.

Les succinates alcalins sont solubles et forment dans les sels de peroxyde de fer un précipité brun, dont on met la formation à profit dans l'analyse chimique.

ACIDE ADIPIQUE.

§ 1160. Cet acide est l'un des produits de l'action de l'acide azotique sur un grand nombre de matières grasses. Pour le préparer, on fait bouillir, dans une grande cornue munie d'un récipient du suif, avec de l'acide azotique du commerce, qu'on a soin de renouveler à mesure qu'il distille. On maintient l'ébullition jusqu'à ce que la totalité de la matière grasse soit dissoute. La liqueur acide concentrée se prend par le refroidissement en une masse cristalline; on jette cette dernière sur un entonnoir, dans la douille duquel on a disposé de l'amiante; on la lave d'abord avec de l'acide azotique concentré, puis avec de l'acide azotique affaibli, et finalement avec de l'eau froide. Le produit est purifié par une dissolution dans l'eau bouillante, de laquelle il se sépare sous forme de cristaux par le refroidissement.

L'acide adipique cristallise sous la forme de tubercules rayonnés, souvent hémisphériques; il se dissout très-facilement dans la l'eau, l'alcool et l'éther bouillants. Il fond vers 130 degrés; à une

température plus élevée, il distille sans altération et se sublime sous la forme de barbes de plume.

La composition de l'acide adipique est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{10}O^{8}.$$

L'acide adipique est bibasique et forme deux séries de sels, à la manière de l'acide succinique.

ACIDE PIMÉLIQUE.

§ 1161. Cet acide se prépare, comme les précédents, au moyen de l'action de l'acide azotique sur les corps gras.

Suivant M. Laurent, on l'obtient en faisant bouillir pendant douze heures environ un mélange à parties égales d'acide oléique et d'acide azotique du commerce, et ayant soin de cohober de temps en temps le liquide distillé. Au bout de ce temps, on décante la partie aqueuse, on traite la partie non dissoute par une quantité d'acide azotique égale à la première, et l'on maintient le mélange en ébullition pendant le même temps. On répète ce traitement un certain nombre de fois, jusqu'à ce qu'il ne reste plus que le cinquième de l'acide oléique employé non dissous. On réunit alors toutes les portions acides, et on les évapore jusqu'au quart de leur volume. En abandonnant ce résidu au repos pendant douze heures, il se sépare de l'acide subérique. Cet acide est lavé avec un peu d'eau froide, puis exprimé; on réunit toutes ces eaux acides et on les évapore de nouveau; de petites quantités d'acide subérique se séparent encore, et l'on obtient finalement une eau mère qui, par l'évaporation, abandonne l'acide pimélique sous la forme de petits grains durs. S'il contenait encore de l'acide subérique, on l'en débarrasserait au moyen de l'alcool, qui dissout beaucoup plus facilement ce dernier.

L'acide pimélique se présente sous la forme de petits grains blancs, qui sont formés par l'agglomération de cristaux dont il est impossible de discerner la forme. Il est inodore et possède une faible saveur acide. Il fond au-dessus de 100 degrés et distille à une température plus élevée en laissant un faible résidu charbonneux. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout en forte proportion dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther le dissolvent assez facilement, surtout à chaud.

La composition de l'acide pimélique est exprimée par la formule

$$C^{14}H^{12}O^{8}.$$

ACIDE SUBÉRIQUE.

§ 1162. Cet acide, obtenu pour la première fois par l'action de l'acide azotique sur le liége, se prépare aujourd'hui beaucoup plus facilement et d'une manière plus abondante, en substituant à ce corps certaines matières grasses, et notamment le mélange d'acides margarique et stéarique qui sert à fabriquer la bougie du commerce. Il est plus avantageux encore de substituer à ce produit l'huile de ricin.

A cet effet, on introduit 1 partie de la matière grasse avec 2 ou 3 parties d'acide azotique dans une cornue spacieuse, puis on chauffe jusqu'à l'ébullition. Une action très-vive se manifeste; aussi doit-on conduire l'opération avec de grandes précautions. Dès que le dégagement de gaz a cessé, on peut ajouter une nouvelle dose d'acide azotique et continuer l'ébullition. On n'arrête les additions d'acide nitrique et l'action de la chaleur, que lorsque toute la matière grasse est dissoute. On distille alors la matière acide, de manière à la réduire environ à moitié de son volume, puis on l'abandonne à elle-même dans un endroit frais. L'acide subérique se dépose alors graduellement, tandis que la liqueur retient l'acide azotique, ainsi que les acides plus solubles qui se sont formés pendant l'oxydation. On fait égoutter la masse dans un entonnoir dont la douille est imparfaitement bouchée par de l'amiante; après l'avoir lavée avec de petites quantités d'eau froide, on la dissout dans l'eau bouillante. L'acide subérique se dépose par le refroidissement; on le purifie par de nouvelles cristallisations.

L'acide subérique offre l'aspect d'une poudre blanche, inodore, ressemblant entièrement à de la chaux éteinte; il possède une faible saveur acide et rougit le tournesol. Il fond à 125 degrés et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Chauffé plus fortement, il bout et donne une vapeur qui se condense sur les parois froides du vase en longues aiguilles cristallines.

Il exige 100 parties d'eau froide pour se dissoudre et 2 parties à peine à la température de l'ébullition. 1 partie d'acide subérique se dissout dans 4,56 d'alcool anhydre à 10 degrés, et seulement

dans 0,87 d'alcool bouillant ; cette dissolution le laisse déposer par le refroidissement sous forme d'une poudre blanche.

Il se dissout dans 10 parties d'éther à 4 degrés et dans 6 parties d'éther bouillant.

Fondu avec de l'hydrate de potasse, l'acide subérique dégage de l'hydrogène sans noircir ; le résidu, traité par l'acide sulfurique, laisse exhaler une vapeur dont l'odeur rappelle celle de l'acide acétique.

La dissolution d'acide subérique précipite l'acétate neutre de plomb ; elle précipite également les sels d'argent, de mercure, de zinc, d'étain. Ces précipités sont tous blancs ; elle précipite en vert bleuâtre les sels de protoxyde de cuivre, et en rouge brun les sels de sesquioxyde de fer.

Lorsqu'on distille l'acide subérique avec un excès de chaux, il passe une huile brune douée d'une odeur aromatique et de composition assez complexe. Si l'on rectifie ce produit brut, en ne recueillant que ce qui passe au-dessus de 175 degrés, on obtient un liquide aromatique, bouillant à 176 degrés, auquel on donne le nom de *subérone*.

La composition de l'acide subérique est exprimée par la formule

$$C^{16}H^{14}O^{8}.$$

Comme tous ses homologues, il est bibasique et forme deux séries de sels.

ACIDE SÉBACIQUE OU SÉBIQUE.

§ 1163. Lorsqu'on soumet à la distillation des corps gras, riches en oléine, on trouve au nombre des produits condensés un acide solide et cristallisable, qu'on obtient en plus forte proportion et plus commodément en remplaçant l'oléine par l'acide oléique.

Lorsqu'on distille, en effet, de l'acide oléique brut, il se condense dans le récipient de l'eau fortement acide, des acides gras, des hydrocarbures liquides et de l'acide sébacique. Pour séparer ce dernier du mélange, on l'épuise par l'eau distillée bouillante ; on verse dans la liqueur de l'acétate de plomb, et l'on décompose finalement par l'acide sulfurique le sébacate de plomb précipité. L'acide sébacique se dépose alors par le refroidissement sous la forme de lamelles cristallines d'un aspect nacré.

Il est préférable, pour l'obtenir, de faire agir une dissolution très-concentrée de potasse caustique sur l'huile de ricin, ou mieux sur l'acide ricinolique. Celui-ci se dédouble, en effet, dans ces circonstances en acide sébacique et alcool caprylique. C'est ce qu'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{36}H^{34}O^{6}}_{\text{Ac. ricinolique.}} + 2(KO, HO) = \underbrace{C^{20}H^{16}O^{6}, 2KO}_{\text{Sébate de potasse.}} + \underbrace{C^{16}H^{18}O^{2}}_{\text{Alc. capryliq.}} + 2H.$$

A l'état de pureté, l'acide sébacique se présente sous la forme d'aiguilles blanches nacrées, très-légères, ressemblant beaucoup à l'acide benzoïque. Fusible à 126 degrés, il se prend par le refroidissement en une masse cristalline et se sublime à une température plus élevée, en dégageant une vapeur très-irritante.

Il est peu soluble dans l'eau froide et très-soluble dans l'eau bouillante. La dissolution possède une saveur acide et rougit le tournesol. L'alcool, l'éther et les huiles grasses le dissolvent en fortes proportions.

L'acide azotique n'agit que lentement sur l'acide sébacique; toutefois, après une ébullition prolongée pendant plusieurs jours, on le transforme en un acide blanc cristallin qui, suivant les uns, serait de l'acide pyrotartrique, et, suivant les autres, de l'acide succinique.

La composition de l'acide sébacique est exprimée par la formule

$$C^{20}H^{18}O^{8}.$$

---

§ 1164. M. Hofmann a signalé tout récemment l'existence d'une série d'acides bibasiques qui présentent à l'égard des acides aromatiques les mêmes relations que celles que nous venons de signaler entre l'acide oxalique et l'acide acétique, l'acide succinique et l'acide butyrique. On ne connaît jusqu'à présent qu'un très-petit nombre d'acides de cette série; mais la liste des acides aromatiques est elle-même très-incomplète.

Nous allons mettre en évidence ces analogies au moyen du tableau suivant :

Ac. benzoïque.....	$C^{14}H^{6}O^{4}$,	Ac. ?	$C^{14}H^{4}O^{8}$,
» toluique......	$C^{16}H^{8}O^{4}$,	» phtalique....	$C^{16}H^{6}O^{8}$,
» ?	$C^{18}H^{10}O^{4}$,	» insolinique...	$C^{18}H^{8}O^{8}$,
» cuminique....	$C^{20}H^{12}O^{4}$,	» ?	$C^{20}H^{10}O^{8}$.

Ces composés se déboublent, sous l'influence de la chaleur et des bases alcalines, en acide carbonique qui s'unit à la base et en carbures d'hydrogène, identiques à ceux que fournit l'acide aromatique du terme immédiatement inférieur dans la série parallèle.

Les équations suivantes me feront mieux comprendre.

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Ac. benzoïq.}} + 2BaO = 2(CO^{2}, BaO) + \underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzène.}},$$

$$\underbrace{C^{16}H^{6}O^{8}}_{\text{Ac. phtaliq.}} + 4BaO = 4(CO^{2}, BaO) + \underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzène.}},$$

$$\underbrace{C^{16}H^{8}O^{4}}_{\text{Ac. toluique.}} + 2BaO = 2(CO^{2}, BaO) + \underbrace{C^{14}H^{8}}_{\text{Toluène.}},$$

$$\underbrace{C^{18}H^{8}O^{8}}_{\text{Ac. insoliniq.}} + 4BaO = 4(CO^{2}, BaO) + \underbrace{C^{14}H^{8}}_{\text{Toluène.}}.$$

Nous nous bornerons à ce que nous venons de dire relativement à ces derniers acides, ceux-ci ne présentant d'intérêt réel qu'au point de vue spéculatif.

CINQUANTE-CINQUIÈME LEÇON.

ACIDES FIXES SE DÉDOUBLANT SOUS L'INFLUENCE DE LA CHALEUR EN ACIDES PYROGÉNÉS.

Acides malique, maléique et paramaléique. — Acide tartrique hydraté, acide tartrique anhydre. — Acides pyrotartrique et pyruvique. — Acides citrique, aconitique, itaconique et citraconique. — Acides mucique et pyromucique. — Acides méconique, coménique et pyroméconique. — Acide quinique, quinone et hydroquinone. — Acide tannique, ou tannin. — Acides gallique, pyrogallique et métagallique.

§ 1165. On rencontre dans un grand nombre de végétaux des acides polybasiques, riches en oxygène, de composition très-complexe, par suite peu stables et susceptibles d'éprouver de la part de la chaleur et des réactifs des métamorphoses nombreuses. Ces composés jouissent tous de cette propriété commune de se dédoubler, sous l'influence d'une température qui ne dépasse pas 250 degrés, en acide carbonique et eau qui se produisent séparément ou d'une manière simultanée, et en de nouveaux acides moins oxygénés, de composition plus simple, par conséquent moins altérables que le produit primitif, auxquels on donne le nom d'*acides pyrogénés* pour rappeler leur origine. La plupart d'entre eux jouissent, en outre, de la propriété de se transformer à 200 degrés, sous l'influence de l'hydrate de potasse, en acides acétique et oxalique. Nous allons passer en revue, dans cette leçon, un certain nombre d'acides appartenant à ce groupe, en choisissant les mieux définis et les plus importants. Peut-être un jour parviendra-t-on à rattacher ces composés aux acides que nous avons précédemment étudiés, et à démontrer qu'ils proviennent de la réaction de quelques-uns de ces acides les uns sur les autres à la manière des acides *sulfobenzoïque*, *sulfocinnamique*, *etc*. C'est en partant de ce point de vue que M. Dumas a été conduit à les envisager comme des *acides conjugués*.

ACIDE MALIQUE.

§ 1166. L'acide malique se rencontre dans un grand nombre de végétaux, soit libre, soit à l'état de sels de potasse, de chaux ou de magnésie. On le rencontre dans les pommes vertes, les baies d'épine-vinette, du sorbier, du sureau, dans les groseilles, les cerises, les framboises et beaucoup d'autres fruits acides, mêlé d'une proportion variable d'acide citrique. On le trouve également dans les racines de guimauve, d'angélique, de réglisse, de garance, etc., dans les tiges et les feuilles d'aconit, de chanvre, de laitue, de tabac, de pavot, de sauge, de joubarbe, etc.

On obtient ce même produit artificiellement en décomposant l'asparagine par l'acide nitreux. Enfin, suivant Berzelius, c'est l'un des produits de la décomposition de l'éther nitreux; on le trouve, en outre, dans les produits qui forment le résidu de la préparation de cet éther.

L'acide malique forme deux modifications distinctes : l'une, qu'on désigne sous le nom d'*acide malique actif*, agit sur la lumière polarisée; l'autre, qu'on désigne sous le nom d'*acide malique inactif*, n'exerce aucune action sur cette lumière.

La meilleure méthode à suivre pour la préparation de la première variété d'acide malique, consiste à exprimer le suc des baies du sorbier, à le clarifier, puis à le traiter par l'acétate de plomb; il se forme un précipité caillebotté de malate de plomb qui jouit de la propriété de se transformer, en vingt-quatre heures, en une masse de cristaux aiguillés. Ce sel encore impur est chauffé jusqu'à l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, jusqu'à ce qu'il ait perdu son aspect grenu. On obtient ainsi une bouillie contenant du sulfate de plomb, de l'acide sulfurique libre, de l'acide malique, une matière colorante et des acides étrangers; on y ajoute par petites portions du sulfure de barium en léger excès. L'acide sulfurique et les acides étrangers donnent avec la baryte des composés insolubles dans l'eau, tandis que l'acide malique forme avec cette base un sel soluble. Le malate de baryte, étant traité par de l'acide sulfurique étendu, donne du sulfate de baryte et de l'acide malique qu'on sépare par le filtre et que l'on concentre par l'évaporation.

On peut utiliser, pour la préparation de l'acide malique, la

grande tendance que possède le bimalate d'ammoniaque à la cristallisation. A cet effet, on décompose le malate de plomb impur par l'acide sulfurique dilué, on sépare la dissolution d'acide malique obtenue en deux parts égales, on sature l'une par l'ammoniaque, après quoi l'on y mêle l'autre, et l'on abandonne à l'évaporation; on obtient ainsi des cristaux très-volumineux, mais colorés, qu'on purifie par une nouvelle cristallisation. Quand on s'est procuré du bimalate d'ammoniaque incolore, on le traite par l'acétate de plomb; on obtient de la sorte du malate de plomb pur qu'on met en suspension dans l'eau, à travers laquelle on dirige un courant d'acide sulfhydrique. On filtre pour séparer le sulfure de plomb, et l'on évapore jusqu'à cristallisation.

La solution d'acide malique évaporée en consistance sirupeuse et abandonnée dans une étuve laisse déposer l'acide malique sous forme de groupes arrondis qui s'accolent de manière à présenter l'apparence de têtes de choux-fleurs. Ces sortes de mamelons sont composés de prismes à quatre ou six faces, doués de beaucoup d'éclat et réunis en faisceaux. Ces cristaux fondent au-dessous de 100 degrés et ne perdent rien de leur poids à 120 degrés. La saveur de l'acide malique est fort acide; l'eau le dissout en forte proportion, ainsi que l'alcool.

La dissolution de cet acide dévie vers la gauche le plan de polarisation.

Chauffé à 176 degrés, l'acide malique perd les éléments de l'eau et se convertit en acides maléique et paramaléique, corps qui présentent tous deux la même composition, et en acide maléique anhydre. Si la distillation de l'acide malique s'opère brusquement, et à une température supérieure, il se forme, en outre, de l'oxyde de carbone et des hydrogènes carbonés; il reste alors un résidu de charbon.

La solution d'acide malique ne produit aucun trouble dans les dissolutions de chaux et de baryte, pas plus que dans les dissolutions d'azotate de plomb et d'argent; elle précipite, au contraire, l'acétate de plomb en une masse amorphe qui se convertit graduellement en cristaux soyeux et brillants.

L'acide sulfurique concentré décompose l'acide malique à l'aide de la chaleur, en dégageant de l'oxyde de carbone, ainsi qu'un

liquide de nature particulière. L'acide azotique le convertit, à la température de l'ébullition, en acide oxalique.

L'hydrate de potasse le transforme, à la température de 150 à 200 degrés, en un mélange d'oxalate et d'acétate de potasse avec dégagement d'hydrogène. Cette transformation peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$C^8H^4O^8, 2HO + 3(KO, HO)$$
$$= C^4O^6, 2KO + C^4H^3O^3, KO + 4HO + 2H.$$

Sous l'influence des ferments, l'acide malique se convertit en acides succinique et acétique avec dégagement d'acide carbonique et de vapeur d'eau, ou en acide butyrique avec dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène ; ces réactions peuvent s'expliquer facilement au moyen des deux équations suivantes :

$$3(C^8H^6O^{10}) = 2C^8H^6O^8 + C^4H^4O^4 + 4CO^2 + 2HO,$$
$$2(C^8H^6O^{10}) = C^8H^8O^4 + 8CO^2 + 4H.$$

La composition de l'acide malique est exprimée par la formule

$$C^8H^4O^8, 2HO.$$

Il ne diffère de l'acide tartrique, comme nous le verrons tout à l'heure, que par 2 molécules d'oxygène en moins.

C'est un acide bibasique formant deux séries de sels représentés par les formules

Malates neutres........	$C^8H^4O^8, 2MO,$
Malates acides.........	$C^8H^4O^8, (MO, HO).$

§ 1167. L'acide malique inactif s'obtient soit en faisant agir l'acide nitreux sur l'acide aspartique inactif, soit par la décomposition spontanée de l'éther nitreux. Ce composé, qui se dissout facilement dans l'eau, cristallise plus aisément que l'acide malique actif dont il diffère, en outre, par toute absence d'action sur la lumière polarisée, il en diffère encore en ce que, tandis que le premier fond au-dessous de 100 degrés, celui-ci exige pour fondre une température de 133 degrés.

ACIDE MALÉIQUE.

§ 1168. Lorsqu'on chauffe l'acide malique, il fond vers 80 degrés; à 176 degrés, il se décompose entièrement en eau et en plusieurs produits volatils, sans qu'il se sépare la moindre trace de charbon. Il distille un liquide incolore qui se solidifie promptement en donnant naissance à de beaux cristaux prismatiques : c'est un mélange d'acide maléique hydraté et d'acide maléique anhydre, tandis qu'il reste dans la cornue un produit isomère auquel on a donné le nom d'*acide paramaléique*. Si, au lieu d'élever graduellement la température à 176 degrés, on la porte rapidement jusqu'à 200 degrés et qu'on maintienne cette température, il ne se produit que de l'acide maléique anhydre. Si, au contraire, la température ne dépasse pas 140 à 150 degrés, on n'obtient que de l'acide paramaléique. La formation de ces produits peut s'expliquer au moyen des équations suivantes :

$$\underbrace{C^8 H^6 O^{10}}_{\text{Ac. malique.}} = \underbrace{C^8 H^4 O^8}_{\substack{\text{Ac. maléique,} \\ \text{ou paramaléiq.}}} + 2\,HO,$$

$$\underbrace{C^8 H^6 O^{10}}_{\text{Ac. malique.}} = \underbrace{C^8 H^2 O^6}_{\substack{\text{Ac. maléique} \\ \text{anhydre.}}} + 4\,HO.$$

L'acide maléique cristallise en prismes obliques à base rhombe; sa saveur nauséabonde et métallique rappelle celle de l'acide succinique. Il est très-soluble dans l'eau et l'alcool, il se dissout également dans l'éther. Lorsqu'on le distille rapidement, il perd 2 équivalents d'eau et se convertit en acide maléique anhydre; si, au lieu de le chauffer rapidement à la température de 175 degrés, on le maintient pendant quelque temps à quelques degrés au-dessus de son point de fusion, c'est-à-dire vers 142 degrés, il se transforme complétement en acide paramaléique. La même transformation se produit dans un tube scellé à la lampe, sans qu'il se dégage ou s'absorbe rien.

La composition de l'acide maléique est représentée par la formule

$$C^8 H^4 O^8 = C^8 H^2 O^6,\ 2\,HO.$$

ACIDE PARAMALÉIQUE.

§ 1169. Ce produit, qui prend naissance toutes les fois que l'acide malique est soumis à l'action d'une température qui ne dépasse pas 150 degrés, se rencontre fréquemment dans le règne végétal. On en a signalé l'existence dans le lichen d'Islande, dans la fumeterre et dans diverses variétés de champignons. Nous ne décrirons pas ici les méthodes qui servent à l'extraire de ces différents végétaux; nous nous contenterons d'exposer sommairement ses principales propriétés.

A l'état de pureté, cet acide cristallise en prismes larges, déliés, sillonnés par des stries. Soumis à l'action de la chaleur, ses cristaux fondent difficilement et ne se volatilisent qu'à une température supérieure à 200 degrés, en se changeant en eau et en acide maléique anhydre. Cet acide se distingue de son isomère, l'acide maléique, par sa faible solubilité dans l'eau; il exige, en effet, au moins 200 fois son poids d'eau pour se dissoudre; il forme dans la dissolution d'acé'ate de plomb un précipité qui ne cristallise pas comme le maléate. Mais de tous les caractères qui servent à distinguer l'acide paramaléique de l'acéide maléique, le plus sensible est, sans contredit, celui qu'il présente avec l'azotate d'argent. Cet acide forme, en effet, avec l'oxyde d'argent un précipité tout aussi insoluble que le chlorure; l'acide maléique ne présente rien de semblable.

La composition de l'acide paramaléique est exprimée par la formule

$$C^8H^4O^8.$$

Les acides *fumarique* et *bolétique*, extraits de la fumeterre et des champignons, présentent l'identité la plus complète avec l'acide paramaléique.

De même que l'acide malique se change, sous l'influence de la chaleur, en acide maléique ou en acide paramaléique, de même certains malates peuvent se transformer en maléates ou paramaléates, sous l'influence d'une température convenablement ménagée.

ACIDE TARTRIQUE.

§ 1170. Le dépôt cristallin qui se forme dans les vins et qu'on désigne sous le nom de *tartre*, renferme en combinaison avec la potasse un acide particulier auquel on donne le nom d'*acide tartrique*. Cet acide, très-répandu dans le règne végétal, se rencontre, soit libre, soit en combinaison avec la chaux, dans les tamarins, les baies de sorbier non mûres, les topinambours, les mûres, les cornichons, etc. C'est principalement de la crème de tartre ou tartre purifié qu'on le retire à l'aide d'une méthode fort simple. A cet effet, on verse par petites portions, dans une dissolution bouillante de crème de tartre, de la craie réduite en poudre fine. On obtient de la sorte un tartrate de chaux insoluble et un tartrate neutre de potasse soluble. On jette le tout sur un filtre, puis on verse dans la liqueur filtrée une dissolution d'un sel de chaux, de chlorure de calcium par exemple; on donne ainsi naissance à une nouvelle quantité de tartrate de chaux qu'on ajoute à la précédente. Le précipité calcaire, ayant été lavé pendant un temps suffisant, est traité par une dose convenable d'acide sulfurique : on obtient de la sorte du sulfate de chaux peu soluble et de l'acide tartrique qui l'est beaucoup; la liqueur séparée du dépôt, étant concentrée, puis abandonnée dans une étuve, laisse bientôt déposer des cristaux d'acide tartrique. La présence d'un léger excès d'acide sulfurique favorise la cristallisation.

§ 1171. Ainsi préparé, l'acide tartrique cristallise en prismes incolores, d'une densité de 1,75. Les cristaux ne s'altèrent point à l'air et sont anhydres. Très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, ils sont complétement insolubles dans l'éther.

La solution d'acide tartrique dévie à droite le plan de polarisation. Cette solution précipite en blanc les eaux de chaux, de baryte et de strontiane, ainsi que l'acétate de plomb; mais elle ne produit aucun trouble dans les dissolutions de chlorures de barium, de strontium et de calcium. Versé en excès dans la dissolution d'un sel de potasse, la solution d'acide tartrique occasionne un précipité grenu, cristallin, qui se forme surtout par l'agitation; on met à profit cette propriété dans l'analyse chimique pour distinguer la potasse de la soude.

Soumis à l'action de la chaleur, l'acide tartrique fond vers

180 degrés et se transforme en un produit isomère, l'acide métatartrique. En continuant l'action de la chaleur, l'acide tartrique perd graduellement de l'eau et se transforme en de nouveaux produits dont la capacité de saturation serait, suivant M. Fremy, différente de celle de l'acide tartrique. En chauffant encore un peu plus, l'acide tartrique perd 2 molécules d'eau se transformant en acide tartrique anhydre. Enfin, sous l'influence d'une température plus élevée, l'acide tartrique éprouve une altération profonde et se change en deux nouveaux acides de composition plus simple, l'acide pyrotartrique et l'acide pyruvique, en perdant tout à la fois de l'acide carbonique et de l'eau.

Calciné au contact de l'air, il se boursoufle, s'enflamme et brûle en répandant une odeur qui rappelle celle du caramel. Sous l'influence de corps oxydants, tels que l'oxyde puce de plomb, l'acide chromique, un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse ou d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, l'acide tartrique donne une quantité notable d'acide formique.

L'hydrate de potasse, à la température de 200 degrés, convertit l'acide tartrique en un mélange d'acétate et d'oxalate de potasse, résultat facile à comprendre au moyen de l'équation

$$C^8H^4O^{10}, 2HO = C^4H^4O^4 + C^4H^2O^8.$$

L'acide azotique fumant transforme par l'ébullition l'acide tartrique en un mélange d'acide oxalique et d'un autre acide qui ressemble beaucoup à l'acide malique.

La composition de l'acide tartrique libre est exprimée par la formule

$$C^8H^4O^{10}, 2HO.$$

L'acide tartrique est un acide bibasique qui peut échanger 1 ou 2 de ses équivalents d'eau contre 1 ou 2 équivalents de base métallique. L'acide tartrique peut donc former avec les bases deux genres de sels qui sont représentés par les formules suivantes :

$$C^8H^4O^{10}, (MO, HO),$$
$$C^8H^4O^{10}, 2MO.$$

On donne aux premiers le nom de *tartrates acides* ou *bitartrates;* on désigne les seconds sous le nom de *tartrates neutres.*

Nous n'entrerons pas ici dans l'étude de ces différents sels, nous n'examinerons que les combinaisons que l'acide tartrique forme avec la potasse.

Le *tartrate neutre* se prépare en saturant le sel acide par du carbonate de potasse; il cristallise difficilement.

Il se présente sous la forme de prismes courts dont les faces ont peu d'éclat. Très-soluble dans l'eau, il l'est extrêmement peu dans l'alcool, même bouillant. Les cristaux sont hémiédres.

Le *bitartrate de potasse* se dépose souvent dans les vins à l'état de croûtes dures et épaisses qui constituent le tartre brut. En le soumettant à de nouvelles cristallisations, on l'obtient totalement incolore; il constitue alors la crème de tartre. Il se dissout dans 240 parties d'eau à 10 degrés et dans 15 parties seulement d'eau bouillante. Il est insoluble dans l'alcool et se dissout facilement dans les acides minéraux concentrés. Ses cristaux sont hémièdres.

Le bitartrate de potasse dissout une grande quantité d'oxyde d'antimoine; la dissolution abandonne par l'évaporation des cristaux octaédriques d'*émétique*.

Soumis à la calcination, le bitartrate de potasse dégage une vapeur acide et piquante, et laisse un résidu de carbonate de potasse et de charbon, que les anciens chimistes désignaient sous le nom de *flux noir*. Le bitartrate de potasse est fréquemment employé par les teinturiers pour le mordançage des laines.

§ 1172. L'acide tartrique et ses sels forment des cristaux hémièdres; il agit énergiquement sur la lumière polarisée. Il forme deux modifications distinctes qui se caractérisent par l'hémiédrie et le sens du pouvoir rotatoire; on les désigne sous les noms d'*acide tartrique droit* ou *acide dextroracémique* et *acide tartrique gauche* ou *acide lévoracémique*. Ces deux variétés présentent le même aspect physique, la même solubilité, la même densité; leurs formes cristallines sont identiques dans toutes leurs parties respectives, mais elles ne sont pas superposables : la forme cristalline de l'une est la forme symétrique de l'autre; le cristal de l'acide tartrique droit, présenté devant une glace, offre une image qui est exactement la forme de l'acide tartrique gauche. Nous n'insisterons pas davantage sur ces particularités fort intéressantes qu'on doit aux recherches de M. Pasteur, mais qui ne sauraient trouver place dans ce Cours.

ACIDE TARTRIQUE ANHYDRE.

§ 1173. L'acide tartrique anhydre s'obtient, suivant M. Fremy, en chauffant 15 à 20 grammes au plus d'acide tartrique en poudre dans une petite capsule à l'aide de quelques charbons. La matière commence par fondre, et se convertit bientôt en une masse blanche, boursouflée. On la lave à l'eau froide, on l'exprime entre des doubles de papier buvard, puis on la dessèche dans le vide.

Cette substance est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Abandonné pendant quelque temps au contact de l'eau, l'acide tartrique anhydre s'unit lentement à ce liquide, et finit par se convertir en acide tartrique ordinaire ; cette transformation est beaucoup plus rapide à la température de l'ébullition.

La composition de l'acide tartrique anhydre est exprimée par la formule

$$C^8H^4O^{10}.$$

ACIDE PYROTARTRIQUE.

§ 1174. Lorsqu'on soumet l'acide tartrique à la distillation au bain d'huile, on observe un dégagement d'acide carbonique, en même temps qu'il se condense dans le récipient de l'eau et des acides, dont la nature varie avec la température à laquelle s'accomplit la distillation. Le produit principal de la distillation de l'acide tartrique est de l'acide pyruvique, l'acide pyrotartrique ne s'y rencontre qu'en quantité très-faible; celui-ci se forme, au contraire, en abondance par la distillation du tartre.

A cet effet, on remplit de tartre, jusqu'aux deux tiers, une cornue de verre au col de laquelle on adapte un récipient bitubulé; on chauffe d'abord lentement, puis graduellement on active la distillation. Il se dégage d'abord de l'eau, de l'acide acétique et des carbures d'hydrogène; bientôt après, il se condense dans le récipient un liquide brun, acide, accompagné d'une huile de même couleur. On continue la distillation tant qu'il se dégage du liquide. Aussitôt que celui-ci cesse de paraître, on évapore la liqueur aqueuse au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, puis on l'abandonne à elle-même. Au bout de quelque temps, il se dépose de l'acide pyrotartrique en grains cristallins de couleur brune, qu'on purifie par plusieurs cristallisations.

§ 1175. A l'état de pureté, l'acide pyrotartrique se présente sous la forme de prismes obliques à base rhombe, tronqués sur les arêtes latérales ; il se dissout en grande quantité dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il fond à 10 degrés, bout vers 190 degrés, et se volatilise en se transformant partiellement en acide anhydre.

Une dissolution, même concentrée, de cet acide ne trouble ni les dissolutions de chaux, de baryte et de strontiane, ni les dissolutions d'acétate neutre, ni d'azotate de plomb.

La composition de l'acide pyrotartrique est représentée par la formule

$$C^{10}H^6O^6, 2HO.$$

Sa formation au moyen de l'acide tartrique s'explique à l'aide de l'équation

$$2(C^8H^4O^{10}, 2HO) = C^{10}H^6O^6, 2HO + 6CO^2 + 4HO.$$

ACIDE PYRUVIQUE.

§ 1176. Cet acide s'obtient en soumettant l'acide tartrique à la distillation au bain d'huile et ayant soin de ne pas dépasser la température de 215 à 220 degrés. On recueille dans le récipient adapté à la cornue un liquide dont l'odeur, analogue à celle du vinaigre, est légèrement empyreumatique. Ce liquide, de couleur jaune, possède une saveur acide et brûlante et la consistance de l'acide sulfurique. Pour en retirer l'acide pyruvique, on le sature par du carbonate de plomb récemment précipité. Celui-ci se dissout d'abord sans résidu, mais bientôt la liqueur se trouble et laisse déposer de petits cristaux grenus qui finissent par la remplir entièrement. On continue l'addition du carbonate jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide carbonique, et l'on abandonne la masse pendant vingt-quatre heures dans un lieu froid ; on jette alors le précipité sur un filtre, et on le lave avec une petite quantité d'eau froide dans laquelle il se dissout en faible proportion. L'eau mère étant évaporée dans le vide ou sur de l'acide sulfurique, laisse un résidu incolore, d'apparence gommeuse, de pyruvate de plomb. Ce dernier étant décomposé par l'acide sulfhydrique, donne de l'acide pyruvique pur par l'évaporation.

§ 1177. L'acide pyruvique pur est un liquide sirupeux, incristallisable, sans odeur à froid, présentant une odeur acide et piquante

à chaud. Sa saveur âcre et acide laisse un arrière-goût d'amertume. L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

La composition de l'acide pyruvique est représentée par la formule

$$C^{12}H^{6}O^{10},\ 2HO.$$

Sa formation au moyen de l'acide tartrique peut s'expliquer par l'équation

$$2(C^{8}H^{4}O^{10},\ 2HO) = C^{12}H^{6}O^{10},\ 2HO + 4CO^{2} + 4HO.$$

ACIDE PARATARTRIQUE OU RACÉMIQUE.

§ 1178. Ce composé, découvert par M. Kestner, se rencontre en petite quantité dans les tartres bruts d'Autriche, de Hongrie, et principalement dans ceux d'Italie.

Cet acide, qui présente la même composition que l'acide tartrique, et qui forme des sels de composition parfaitement identique à celle des tartrates, se présente sous la forme de gros cristaux parfaitement limpides. Il diffère de l'acide tartrique par la solubilité; c'est ainsi qu'un même poids d'acide paratartrique exige plus d'eau et d'alcool que l'acide tartrique pour se dissoudre. Il cristallise avec 2 équivalents d'eau, qu'il perd à 100 degrés, tandis que l'acide tartrique se sépare de sa dissolution sous la forme de cristaux complétement anhydres. La solution de l'acide paratartrique précipite les dissolutions d'azotate de chaux, de sulfate de chaux et de chlorure de calcium; l'acide tartrique ne précipite aucune de ces dissolutions.

La solution de l'acide paratartrique, contrairement à celle de l'acide tartrique, n'exerce aucune action sur la lumière polarisée. Enfin la forme cristalline de l'acide paratartrique est essentiellement différente de celle de l'acide tartrique.

L'acide paratartrique peut se dédoubler, sous des influences que nous n'étudierons pas ici, en acide tartrique droit et en acide tartrique gauche; quant aux modifications chimiques de l'acide paratartrique, elles sont exactement les mêmes que celles de l'acide tartrique.

La composition de l'acide paratartrique est représentée par la formule

$$C^{8}H^{6}O^{12},\ 2HO.$$

ACIDE CITRIQUE.

§ 1179. L'acide citrique, découvert par Scheele, en 1784, dans le jus de citron, se rencontre à l'état libre dans les groseilles, les framboises, les cerises, les oranges, et dans les baies de beaucoup d'autres végétaux; c'est ordinairement du jus de citron qu'on l'extrait. A cet effet, on exprime le suc de ces fruits, et on l'abandonne à lui-même jusqu'à ce qu'il éprouve un commencement de fermentation; on le débarrasse ainsi de la matière mucilagineuse qu'il tient en suspension, et l'on obtient finalement un liquide clair. On sature ce dernier par de la craie, et l'on achève la saturation par de la chaux vive : on obtient de la sorte un sel calcaire insoluble, qu'on purifie par des lavages à l'eau; on le décompose ensuite par une quantité convenable d'acide sulfurique qu'on a soin d'employer en léger excès; on sépare enfin au moyen du filtre une dissolution d'acide citrique que l'on concentre par l'évaporation pour obtenir des cristaux.

On peut également retirer une grande quantité d'acide citrique des groseilles à maquereau; il est avantageux pour cela de les cueillir avant leur maturité. On en exprime le suc que l'on fait fermenter comme précédemment et qu'on traite successivement par la chaux, puis par l'acide sulfurique.

Cent parties de groseilles fournissent ainsi 10 parties d'alcool d'une densité de 0,928 et 1 partie d'acide citrique cristallisé.

§ 1180. L'acide citrique cristallise en prismes rhomboïdaux; sa saveur fortement acide est plus agréable que celle de l'acide tartrique : on le distingue facilement de ce dernier en ce qu'il ne précipite pas la potasse et qu'il ne forme de précipité dans l'eau de chaux que lorsqu'on fait bouillir la liqueur.

Il est très-soluble dans l'eau. Suivant qu'on le fait cristalliser à froid et par évaporation spontanée, ou par ébullition et refroidissement, il affecte des formes différentes. L'alcool le dissout en forte proportion, surtout à chaud. L'éther ne le dissout pas sensiblement.

Une dissolution d'acide citrique abandonnée pendant longtemps à l'air se couvre de moisissures. La dissolution d'acide tartrique présente les mêmes altérations lorsqu'on le place dans des conditions identiques.

Lorsqu'on chauffe l'acide citrique cristallisé dans une cornue, ce corps commence par éprouver la fusion aqueuse, il entre ensuite en ébullition et abandonne de l'eau sensiblement pure. Bientôt après il se manifeste des nuages blancs, ainsi qu'une odeur vive et spiritueuse, due à la présence de l'acétone; il se dégage en même temps une grande quantité d'oxyde de carbone. Si l'on arrête la décomposition à cette époque, on trouve dans la cornue un produit qui présente l'identité la plus parfaite avec un acide extrait de l'*Aconitum napellus*, auquel on a pour cette raison donné le nom d'*acide aconitique*. Si l'on élève davantage encore la température, on voit apparaître des vapeurs épaisses qui se condensent en stries huileuses sur les parois du récipient et se concrètent bientôt en une matière cristalline; dans cette seconde phase il se dégage de l'acide carbonique. Il se forme dans cette circonstance un nouvel acide auquel on donne le nom d'*acide itaconique*. Ce dernier étant redistillé à plusieurs reprises laisse dégager de l'eau ainsi qu'un liquide huileux, qui constitue l'acide *citraconique* anhydre.

L'acétone et l'oxyde de carbone, dont nous avons signalé la formation, ne se produisent qu'en quantité très-faible.

La formation de ces différents produits peut s'expliquer au moyen des équations suivantes :

$$\underbrace{C^{12}H^{8}O^{14}}_{\text{Ac. citrique desséché.}} = 2HO + \underbrace{C^{12}H^{6}O^{12}}_{\text{Ac. aconitique.}},$$

$$\underbrace{C^{12}H^{6}O^{12}}_{\text{Ac. aconitique.}} = 2CO^{2} + \underbrace{C^{10}H^{6}O^{8}}_{\text{Ac. itaconique cristallisé.}},$$

$$\underbrace{C^{10}H^{6}O^{8}}_{\text{Ac. itaconiq.}} = 2HO + \underbrace{C^{10}H^{4}O^{6}}_{\text{Ac. citraconique anhydre.}}.$$

L'hydrate de potasse transforme l'acide citrique en un mélange d'oxalate et d'acétate de potasse sous l'influence d'une température de 200 degrés. Cette réaction s'explique au moyen de l'équation

$$C^{12}H^{8}O^{14} + 2HO = C^{4}H^{2}O^{8} + 2C^{4}H^{4}O^{4}.$$

Lorsqu'on chauffe légèrement un mélange d'acide sulfurique au

maximum de concentration et d'acide citrique desséché, de l'oxyde de carbone pur se dégage. Si l'on chauffe plus fortement, il se dégage de l'acide carbonique, en même temps qu'on perçoit une odeur spiritueuse. Étend-on d'eau la liqueur acide. puis la sature-t-on par un carbonate alcalin, il se sépare une matière brune d'apparence résineuse, tandis que l'eau retient en dissolution un acide particulier. Lorsqu'on chauffe l'acide citrique avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse ou du bichromate de potasse, on obtient de l'acide formique, ainsi qu'un abondant dégagement de gaz carbonique.

L'acide azotique étendu n'attaque pas à froid l'acide citrique; à la température de l'ébullition, il le transforme en acide oxalique; il se produit en même temps de l'acide acétique et de l'acide carbonique. Le chlore gazeux n'est absorbé que fort lentement par une dissolution concentrée d'acide citrique. Si l'on opère à la radiation solaire, l'absorption est beaucoup plus rapide. Dans cette circonstance, il ne se dégage pas d'acide carbonique, et l'on obtient une huile pesante douée d'une saveur douceâtre et brûlante et d'une odeur fort irritante, qui est complétement dépourvue de couleur après la rectification. Agitée avec de l'eau et refroidie, cette huile se prend en une masse de cristaux.

L'action du chlore sur le citrate de soude fournit des résultats différents; on obtient une huile complexe qui renferme une grande quantité de chloroforme. Le brome donne naissance à des résultats analogues.

L'acide citrique est employé comme rongeur dans les fabriques de toiles peintes. On s'en sert pour précipiter la carthamine, belle matière colorante rose contenue dans les fleurs du carthame. Les pharmaciens l'emploient pour la préparation des sirops et des limonades. Enfin, mélangé en petite proportion avec du sucre et des matières aromatiques, il sert à faire des limonades sèches.

La composition de l'acide citrique anhydre est représentée par la formule

$$C^{12}H^{5}O^{11};$$

celle de l'acide desséché, par

$$C^{12}H^{8}O^{14} = C^{12}H^{5}O^{11}, 3HO.$$

Enfin, la formule de l'acide cristallisé est

$$C^{12}H^{10}O^{14} = C^{12}H^{5}O^{11}, 3HO + 2HO.$$

Chauffé à une température inférieure à 100 degrés, l'acide citrique perd 2 équivalents d'eau, on ne saurait lui faire perdre les autres sans en opérer la destruction.

L'acide citrique est un acide tribasique, susceptible de former trois séries de sels, dont la composition peut être représentée d'une manière générale par les formules suivantes :

$$C^{12}H^{5}O^{11}, (MO + 2HO),$$
$$C^{12}H^{5}O^{11}, (2MO + HO),$$
$$C^{12}H^{5}O^{11}, 3MO.$$

Les citrates alcalins sont très-solubles dans l'eau ; il en est de même de ceux de magnésie, de zinc, de fer, de cobalt, de nickel, etc. Les citrates neutres de baryte, de strontiane et de chaux y sont au contraire très-peu solubles.

ACIDE ACONITIQUE.

§ **1181.** Cet acide, trouvé dans plusieurs aconits à l'état de sel de chaux, se rencontre également dans certaines espèces de prêles, ce qui lui fit donner le nom d'*acide équisétique*. Ces deux acides, identiques entre eux, le sont également avec l'acide qui se produit dans la décomposition de l'acide citrique par la chaleur. Comme ce mode de préparation est plus facile et qu'il fournit une plus grande quantité de produits, c'est toujours à lui qu'on a recours toutes les fois qu'on veut le préparer en quantités un peu considérables.

L'acide aconitique se présente sous la forme de croûtes mamelonnées, dont il est impossible de déterminer la forme. L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent en forte proportion.

Lorsqu'on le chauffe, il prend une couleur ambrée, fond et bout vers 160 degrés. Il se décompose alors en acide carbonique et en acide itaconique qui distille, et qu'on peut facilement condenser dans un récipient refroidi. Ces caractères distinguent nettement l'acide aconitique des acides fumarique et maléique, qui présentent la même composition.

L'aconitate de chaux mis en suspension dans l'eau avec du fro-

mage pourri se transforme, surtout aux températures de l'été, en acide succinique.

La composition de l'acide aconitique est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{6}O^{12} = C^{12}H^{3}O^{9}, 3HO.$$

C'est un acide tribasique, comme l'acide citrique, et susceptible de former comme lui trois séries de sels, dont la composition générale est exprimée par les formules

$$C^{12}H^{3}O^{9}, (MO + 2HO),$$
$$C^{12}H^{3}O^{9}, (2MO + HO),$$
$$C^{12}H^{3}O^{9}, 3MO.$$

ACIDE ITACONIQUE.

§ 1182. Ce composé se prépare, ainsi que nous l'avons vu précédemment, en soumettant à la distillation l'acide aconitique. Le produit distillé se solidifie par le refroidissement; on exprime les cristaux entre des doubles de papier buvard, on les redissout dans la plus petite quantité d'eau possible, et on abandonne la liqueur à l'évaporation.

Ainsi purifié, l'acide itaconique se présente sous la forme d'octaèdres rhomboïdaux. Sa forme primitive est le prisme droit rhomboïdal. Il est inodore et possède une saveur fortement acide.

Il exige 17 parties d'eau pour se dissoudre à 10 degrés, 12 seulement à 20 degrés, et une quantité beaucoup moindre à la température de l'ébullition. Il est très-soluble dans l'alcool; l'éther le dissout assez bien.

Soumis à la distillation, il se décompose en eau et en acide citraconique anhydre.

La composition de l'acide itaconique est représentée par la formule

$$C^{10}H^{6}O^{8} = C^{10}H^{4}O^{6}, 2HO.$$

C'est un acide bibasique, capable de former deux séries de sels représentées par les formules

$$C^{12}H^{4}O^{6}, (MO + HO),$$
$$C^{10}H^{4}O^{6}, 2MO.$$

ACIDE CITRACONIQUE.

§ 1183. Ce composé s'obtient en prenant l'acide citraconique anhydre, obtenu précédemment dans la distillation de l'acide itaconique, et le faisant digérer avec de l'eau, ou en l'abandonnant pendant longtemps au contact de l'air humide. Sous cette forme, il cristallise en prismes à quatre pans, tronqués sur les arêtes et terminés par une face unique. Il se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. La distillation le sépare de nouveau en acide citraconique anhydre et en eau.

L'acide nitrique fumant réagit vivement sur l'acide citraconique. Il se produit une réaction très-vive accompagnée d'un dégagement tumultueux de gaz. Il se forme dans cette circonstance une huile pesante qui se concrète en une masse cristalline jaunâtre que l'alcool dédouble en deux produits cristallisables, doués de solubilités différentes.

Si l'on remplace l'acide azotique fumant par de l'acide azotique étendu, l'action est beaucoup plus calme; l'acide citraconique se transforme dans ce cas en un acide isomère auquel on a donné le nom d'*acide mésaconique;* ce dernier se présente sous la forme de fines aiguilles peu solubles dans l'eau froide, qui se subliment sans altération.

Lorsqu'on chauffe doucement l'acide citraconique avec de l'acide sulfurique au maximum de concentration, il se dégage de l'oxyde de carbone pur; si l'on élève davantage la température, la masse noircit, et l'on voit apparaître de l'acide sulfureux. Si l'on arrête alors la réaction, qu'on étende la liqueur d'eau, puis qu'on sature par du carbonate de plomb, on obtient un sel à réaction acide, d'une saveur astringente et nauséabonde, qui se dépose par l'évaporation sous la forme d'une poudre cristalline, insoluble dans l'alcool, mais très-soluble dans l'acide azotique.

Lorsqu'on mêle du perchlorure de phosphore avec de l'acide citraconique anhydre, il se produit une vive effervescence. Si l'on soumet ce mélange à la distillation, il se condense dans le récipient un liquide qui contient du chloroxyde de phosphore et du *chlorure pyrocitrique*. On sépare ce dernier par la rectification, en mettant à part le produit qui distille entre 175 et 180 degrés.

C'est un liquide incolore, limpide, qui se transforme au contact

de l'air en acide chlorhydrique et en acide citraconique hydraté.

La composition de l'acide citraconique est exprimée par la formule

$$C^{10}H^{6}O^{8} = C^{10}H^{4}O^{6}, 2HO.$$

Cet acide présente l'isomérie la plus parfaite avec l'acide itaconique.

ACIDE MUCIQUE.

§ 1184. L'acide mucique, dont on doit la découverte à Scheele, s'obtient par l'action réciproque de l'acide azotique et du lactose, de la dulcose et des matières gommeuses.

Le moyen le plus commode d'obtenir l'acide mucique consiste à chauffer 1 partie de lactose avec 4 à 5 parties d'acide azotique du commerce étendu de son poids d'eau. Dès que l'effervescence a cessé, on retire du feu le vase dans lequel s'opère la réaction, et bientôt l'acide mucique se dépose par le refroidissement. Dans le cas où la transformation du lactose ne serait pas complète, on reprendrait le produit par une dissolution de potasse, qui dissoudrait l'acide mucique seul; on le précipiterait ensuite de cette solution au moyen de l'acide chlorhydrique. Dans cette opération, il est important d'employer un acide azotique de concentration moyenne : trop concentré, il donne moins d'acide mucique; trop étendu, il ne donne presque que de l'acide oxalique.

§ 1185. A l'état de pureté, l'acide mucique est une poudre blanche cristalline, croquant sous la dent et douée d'une saveur faiblement acide. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau bouillante, complétement insoluble dans l'alcool.

Lorsqu'on le fait bouillir pendant longtemps avec de l'eau, qu'on évapore le liquide et qu'on reprend le résidu par de l'alcool, on obtient par l'évaporation de ce dernier un acide isomérique, observé par MM. Laurent et Malaguti. Ce produit, qui cristallise en feuillets rectangulaires, très-bien définis, a reçu le nom d'*acide paramucique*. Ses cristaux étant desséchés se transforment dans la modification insoluble. Du reste, ces deux variétés jouissent exactement des mêmes propriétés chimiques et donnent des produits identiques dans leur contact avec les réactifs.

Soumis à la distillation sèche, l'acide mucique ou son isomère

se décomposent en acide carbonique, eau et en un acide volatil de composition plus simple, auquel on a donné le nom d'*acide pyromucique*. C'est ce qu'établit très-nettement l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^{10}O^{16}}_{\text{Ac. mucique.}} = 6\,HO + 2\,CO^2 + \underbrace{C^{10}H^4O^6}_{\text{Ac. pyromuciq.}}.$$

Fondu avec de l'hydrate de potasse, l'acide mucique se dédouble en acides acétique et oxalique, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$C^{12}H^{10}O^{16} = C^4H^2O^8 + 2\,C^4H^4O^4.$$

L'acide mucique forme avec les bases des sels très-nombreux que nous n'examinerons pas ici. Il donne également, par sa réaction sur l'esprit-de-bois et sur l'alcool, naissance à des éthers acides et neutres.

La composition de cet acide est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{10}O^{16} = C^{12}H^8O^{14},\ 2\,HO.$$

C'est un acide bibasique formant deux séries de sels représentés par les formules

$$C^{12}H^8O^{14},\ (MO,\ HO),$$
$$C^{12}H^8O^{14},\ 2\,MO.$$

ACIDE PYROMUCIQUE.

§ 1186. Nous avons vu précédemment que l'acide mucique, soumis à la distillation, fournit un acide pyrogéné. Ce composé, qui présente une couleur brunâtre à l'état brut, peut être facilement purifié par la compression entre des doubles de papier buvard et par une nouvelle sublimation.

Ainsi purifié, l'acide pyromucique se présente sous la forme de lames allongées, incolores et brillantes, qui fondent à 130 degrés et se volatilisent sans décomposition. Il exige 28 parties d'eau pour se dissoudre à 15 degrés, et 4 seulement à la température de l'ébullition. L'alcool le dissout plus facilement que l'eau. Ce produit, isomère avec l'acide pyroméconique et l'acide citraconique anhydre, se distingue de ce dernier, qui est liquide à la température ordinaire, et de l'acide pyroméconique, en ce que, tandis que ce dernier fait naître, dans les sels de peroxyde de fer, une colo-

ration rouge, l'acide pyromucique y produit une coloration d'un vert sale.

La composition de l'acide pyromucique est exprimée par la formule

$$C^{10} H^4 O^6.$$

Cet acide forme avec les bases des sels cristallisables; par son action sur l'alcool et l'esprit-de-bois, il donne naissance à des éthers, qui cristallisent avec la plus grande facilité.

C'est un acide monobasique dont les sels sont représentés par la formule générale

$$C^{10} H^3 O^5, MO.$$

ACIDE MÉCONIQUE.

§ 1187. Cet acide, découvert par Sertuerner dans l'opium, s'extrait de cette substance en l'épuisant par l'eau tiède, saturant par du carbonate de chaux l'acide libre qui y est contenu et évaporant la liqueur en consistance de sirop. On ajoute à ce liquide visqueux une solution concentrée de chlorure de calcium; on fait bouillir quelques minutes et on laisse refroidir. Le méconate de chaux se sépare d'une manière complète si la liqueur est suffisamment concentrée. En traitant ce méconate de chaux par une quantité convenable d'acide chlorhydrique, on en sépare l'acide méconique, qui se dépose sous forme de cristaux par le refroidissement. On le purifie en le transformant en un sel ammoniacal qu'on décolore à l'aide du charbon animal, et qu'on décompose ensuite par l'acide chlorhydrique.

§ 1188. A l'état de pureté, l'acide méconique se présente tantôt sous la forme de paillettes nacrées, tantôt sous la forme de prismes droits rhomboïdaux. Peu soluble dans l'eau froide, il se dissout facilement dans l'eau bouillante; il se dissout également bien dans l'éther. Lorsqu'on maintient longtemps sa solution aqueuse en ébullition, elle se décompose en se colorant; de l'acide carbonique se dégage, et l'on obtient un nouvel acide auquel on donne le nom d'*acide coménique,* dont la formation s'explique au moyen de l'équation suivante :

$$C^{14} H^4 O^{14} = 2 CO^2 + C^{12} H^4 O^{10}.$$

Si l'on remplace l'eau pure par de l'eau aiguisée d'acide sulfu-

rique ou d'acide chlorhydrique, la décomposition est beaucoup plus rapide.

L'acide méconique solide éprouve cette même décomposition à la température de 200 degrés. A 260 degrés, l'acide coménique se dédouble à son tour en acide carbonique et en un nouvel acide, qu'on désigne sous le nom d'*acide pyroméconique*.

L'acide azotique attaque vivement l'acide méconique et donne de l'acide oxalique et de l'acide cyanhydrique.

La potasse solide le dédouble en oxalate et carbonate.

La composition de l'acide méconique est exprimée par la formule

$$C^{14}H^{4}O^{14}.$$

C'est un acide tribasique, susceptible de former, à la manière de l'acide citrique, trois séries de sels représentés par les formules

$$C^{14}HO^{11},\ (MO + 2HO),$$
$$C^{14}HO^{11},\ (2MO + HO),$$
$$C^{14}HO^{11},\ (3MO).$$

ACIDE COMÉNIQUE.

§ **1189.** Cet acide, obtenu dans les conditions que nous venons d'énoncer plus haut, se présente sous la forme de petits grains ou de mamelons excessivement durs. Ces cristaux sont anhydres, peu solubles dans l'eau, et moins encore dans l'alcool. Soumis à la distillation sèche, ils se dédoublent en acide carbonique et acide pyroméconique.

L'acide azotique, même étendu, l'attaque vivement en produisant de l'acide carbonique, de l'acide oxalique et de l'acide cyanhydrique. Le chlore et le brome attaquent l'acide coménique et donnent naissance à des produits dérivés par substitution.

La composition de l'acide coménique est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{4}O^{10}.$$

C'est un acide bibasique susceptible de former deux séries de sels représentés par les formules

$$C^{12}H^{2}O^{8},\ (MO + HO),$$
$$C^{12}H^{2}O^{8},\ 2MO.$$

ACIDE PYROMÉCONIQUE.

§ 1190. Ce produit, qui prend naissance dans la distillation de l'acide méconique, s'obtient dans un état de pureté parfaite en exprimant le produit brut entre des doubles de papier buvard et le sublimant à une douce chaleur ; on peut également le purifier en le dissolvant à chaud, soit dans l'eau, soit dans l'alcool, et abandonnant la liqueur au refroidissement.

L'acide pyroméconique est incolore. Il cristallise tantôt en aiguilles, tantôt en tables ou en octaèdres allongés. Sa saveur est à la fois acide et amère. Il fond vers 125 degrés et se sublime sans laisser de résidu. L'alcool et l'eau le dissolvent en forte proportion. L'acide azotique attaque vivement l'acide pyroméconique en produisant de l'acide oxalique et de l'acide cyanhydrique. Le chlore agit énergiquement sur ce produit en donnant naissance à de l'acide oxalique. Le brome le transforme en acide bromopyroméconique.

La composition de l'acide pyroméconique est exprimée par la formule

$$C^{10}H^{4}O^{6}.$$

Sa génération au moyen de l'acide méconique s'explique facilement à l'aide de l'équation

$$C^{14}H^{4}O^{14} = 4CO^{2} + C^{10}H^{4}O^{6}.$$

C'est un acide monobasique, de même que l'acide pyromucique, avec lequel il est isomère, formant également avec les bases des sels entièrement isomères, mais ne jouissant pas comme ce dernier de la faculté de s'éthérifier.

La composition des pyroméconates est représentée par la formule

$$C^{10}H^{3}O^{5}, MO.$$

ACIDE QUINIQUE.

§ 1191. Cet acide se rencontre dans un grand nombre de quinquinas, à l'état de combinaison avec la chaux, la quinine ou la cinchonine. C'est du quinate de chaux qu'on l'extrait en traitant ce sel par l'acide oxalique. Il est préférable de précipiter le quinate de chaux par une dissolution d'acétate basique de plomb. On lave le précipité plombique, puis on le met en suspension dans l'eau, à

travers laquelle on dirige un courant d'acide sulfhydrique. La dissolution filtrée est évaporée, soit à l'aide d'une douce chaleur, soit dans le vide; elle laisse déposer des cristaux jaunâtres qu'on purifie par de nouvelles cristallisations.

L'acide quinique cristallise en prismes rhomboïdaux obliques. Sa saveur est forte et franchement acide. Il fond à 155 degrés en un liquide limpide, qui se prend par le refroidissement en une masse amorphe et transparente. Il se dissout facilement dans l'eau froide, et mieux encore dans l'eau bouillante. Il est à peine soluble dans l'alcool anhydre, et se dissout assez bien dans l'alcool ordinaire.

Lorsqu'on soumet l'acide quinique à la distillation sèche, il donne des produits très-complexes : il laisse dégager, en effet, de l'eau, de la benzine, de l'acide benzoïque, du phénol, de l'hydrure de salicyle et de l'hydroquinone; il reste un résidu charbonneux. Soumis à l'action de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, l'acide quinique se convertit, en perdant du charbon et de l'hydrogène à l'état d'acide carbonique et d'eau, en un produit volatil auquel on a donné le nom de *quinone*. Pour obtenir ce produit en quantités un peu considérables, on chauffe légèrement, dans une grande cornue, 100 grammes d'acide quinique, 400 grammes de peroxyde de manganèse, et 100 grammes d'acide sulfurique préalablement étendu de la moitié de son poids d'eau. Il se fait un grand boursouflement dès la première impression de la chaleur, et l'on recueille, dans le récipient qu'on a soin de refroidir, un mélange d'acide formique et de quinone. Cette dernière substance cristallise en belles paillettes jaune d'or.

En ajoutant au mélange précédent du sel marin, on obtient des produits chlorés dérivés de la quinone.

La composition de l'acide quinique est exprimée par la formule

$$C^{28}H^{22}O^{22} = C^{28}H^{20}O^{20}, 2HO.$$

C'est un acide bibasique, susceptible de former, à la manière des acides précédents, deux séries de sels, représentés par les formules

$$C^{28}H^{20}O^{20}, (MO, HO),$$
$$C^{28}H^{20}O^{20}, 2MO.$$

QUINONE.

§ 1192. Ce composé s'obtient en chauffant soit l'acide quinique libre, soit un quinate avec une partie d'acide sulfurique concentré, étendu de la moitié de son poids d'eau et de 4 parties de peroxyde de manganèse. La masse se boursoufle, et bientôt il se dégage d'épaisses vapeurs, qui se déposent dans le récipient sous la forme d'aiguilles jaunes. On la purifie par des compressions entre des doubles de papier buvard et la sublimation.

La formation de ce produit s'explique au moyen de l'équation

$$C^{28}H^{22}O^{22} + O^{8} = 2C^{12}H^{4}O^{4} + 4CO^{2} + 14HO.$$

Ce corps fond à la température de l'eau bouillante en un liquide jaune, pesant, qui gagne le fond du liquide. Il répand une odeur irritante, qui rappelle celle de l'iode et excite le larmoiement.

Le chlore sec le convertit en quinone trichloré, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{12}HCl^{3}O^{4}.$$

Un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique le transforme en quinone perchlorée, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{12}Cl^{4}O^{4}.$$

Ce produit, qu'on désigne encore sous le nom de *chloranile*, se produit par l'action d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse sur un grand nombre de matières organiques.

Une dissolution de quinone, à laquelle on ajoute de l'ammoniaque ou de la potasse caustique, se colore en brun et laisse par l'évaporation une masse noire, qui se redissout dans l'eau bouillante.

Les substances réductrices, telles que le gaz sulfureux, convertissent la quinone d'abord en une substance cristallisée, présentant une belle couleur verte, et finalement en hydroquinone incolore. L'acide sulfhydrique qu'on fait arriver dans une dissolution de quinone la colore en rouge, bientôt celle-ci se trouble et laisse déposer un corps floconneux, qui se dessèche en une masse légère, couleur vert-olive, exhalant une odeur de mercaptan; l'eau retient en dissolution une autre combinaison sulfurée.

L'acide iodhydrique se décompose en présence d'une dissolu-

tion de quinone; de l'iode se sépare, et l'on obtient de l'hydroquinone incolore.

La composition de la quinone est exprimée par la formule

$$C^{12}H^4O^4.$$

HYDROQUINONE.

§ 1193. Ce composé forme le produit principal de la distillation sèche de l'acide quinique. On l'obtient également, ainsi que nous l'avons dit plus haut, par l'action des corps réducteurs sur la quinone. Sa formation par la distillation de l'acide quinique peut s'exprimer à l'aide de l'équation

$$C^{28}H^{22}O^{22} = C^{12}H^6O^4 + C^{14}H^6O^4 + 2CO^2 + 10HO.$$

Le phénol et la benzine sont des produits secondaires résultant de la décomposition ultérieure de l'hydrure de salicyle et de l'acide benzoïque.

A l'état de pureté, l'hydroquinone cristallise en prismes hexagones à faces terminales obliques, incolores, très-solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle est inodore, et possède une saveur douceâtre. Elle est très-fusible et cristallise, par le refroidissement, en lames brillantes qui ressemblent à l'acide benzoïque.

L'hydroquinone se comporte d'une manière fort remarquable avec les substances qui abandonnent de l'oxygène. Lorsqu'on mélange sa dissolution avec du sesquichlorure de fer, elle prend une teinte rouge-brun et se remplit bientôt de belles aiguilles vertes douées d'un éclat métallique. Le chlore, l'acide azotique, l'acide hypochloreux, se comportent d'une manière analogue. Les cristaux verts sont une combinaison définie de quinone et d'hydroquinone, à proportions définies, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{24}H^{10}O^8 = C^{12}H^4O^4, C^{12}H^6O^4.$$

C'est l'un des composés les plus beaux de la chimie organique; il forme des cristaux verts, minces et allongés, dont on ne peut comparer l'éclat qu'à celui des plumes de colibri ou des élytres de certains coléoptères.

La composition de l'hydroquinone peut s'exprimer au moyen de la formule

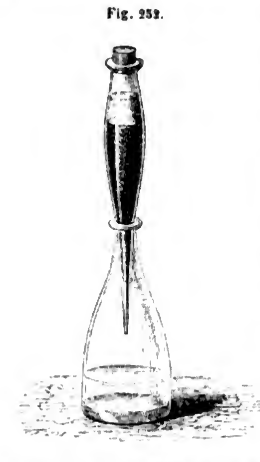
$$C^{12}H^6O^4.$$

ACIDE TANNIQUE, OU TANNIN.

§ 1194. On désigne sous ce nom des substances astringentes très-diverses, jouissant de la propriété de précipiter la gélatine et de former avec la peau animale une combinaison imputrescible. Ces produits jouissent, en outre, de la propriété de faire naître dans les sels de sesquioxyde de fer des précipités bleus-noirâtres, employés soit dans la teinture en noir, soit dans la préparation de l'encre. On rencontre principalement ces produits dans la noix de galle, le café, le cachou, les quinquinas, dans l'écorce de chêne, de sapin, de poirier et de pommier, dans l'arbousier, la tormentille, etc. ; nous ne nous occuperons ici que du tannin extrait de la noix de galle, et, pour le distinguer des autres variétés, nous le désignerons sous le nom d'*acide gallotannique*.

Nous ne décrirons pas ici les diverses méthodes employées pour la préparation de l'acide gallotannique, nous nous contenterons de faire connaître le procédé fort simple décrit par M. Pelouze, et qu'on connaît sous le nom de *méthode de déplacement*. L'appareil imaginé par M. Robiquet se compose d'une allonge en verre (*fig.* 252), munie d'un bouchon à sa partie supérieure, et qui par sa partie inférieure repose sur une carafe ordinaire. On introduit dans cette allonge de la noix de galle réduite en poudre grossière, et pour que celle-ci ne puisse pas s'écouler par la douille de l'entonnoir, on y dispose une mèche de coton. On verse sur la noix de galle de l'éther saturé d'eau : celle-ci dissout le tannin, tandis que l'éther, qui jouit d'une tension assez considérable à la température ordinaire, presse sur ce liquide et accélère la filtration. L'éther et la dissolution sirupeuse de tannin tombent goutte à goutte dans la carafe et se séparent bientôt en deux couches distinctes : l'une, très-fluide et éthérée, occupe la partie supérieure; l'autre, pesante, visqueuse, et de couleur brune, occupe le fond

Fig. 252.



du vase : c'est une dissolution saturée de tannin. On évapore cette dernière dans le vide ou dans une étuve; on obtient alors un résidu spongieux, très-brillant, amorphe, présentant une teinte légèrement jaunâtre : c'est du tannin parfaitement pur, dont la saveur, franchement astringente, est dépourvue d'amertume; 100 parties de noix de galle donnent par cette méthode jusqu'à 40 pour 100 de tannin.

A l'état de pureté, l'acide tannique de la noix de galle se présente sous la forme d'une matière amorphe, incolore, brillante et dépourvue d'odeur. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; sa solution rougit le tournesol.

La dissolution d'acide gallotannique se conserve sans altération à l'abri de l'air. Au contact de ce fluide, il se colore promptement.

Chauffé au bain d'huile, à la température de 215 degrés, ce composé se transforme en acide carbonique et en un produit cristallisé en longues aiguilles blanches qu'on désigne sous le nom d'*acide pyrogallique*; on obtient un résidu brun foncé.

L'acide gallotannique forme dans les sels de peroxyde de fer un précipité bleu-noirâtre qu'on emploie dans la composition de l'encre et qui sert de base aux teintures en noir. Versé dans une dissolution d'albumine ou de colle animale, il produit un abondant précipité floconneux; on l'emploie, pour cette raison, dans la clarification de certains liquides. Fait-on digérer une peau animale dans une dissolution de tannin, cet acide est absorbé rapidement en formant avec cette dernière une combinaison imputrescible. C'est donc ce produit qui sert de base au tannage des peaux.

Suivant Berzélius, les acides minéraux énergiques forment avec l'acide tannique des combinaisons fort solubles dans l'eau.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid l'acide gallotannique en prenant une coloration jaune. Si l'on chauffe la liqueur, elle devient pourpre et finalement noire, en dégageant de l'acide sulfureux. L'acide sulfurique étendu d'eau le convertit à l'ébullition en acide gallique et glucose; cette réaction s'explique au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{54}H^{22}O^{34}}_{\text{Ac. gallotanniq.}} + 8HO = \underbrace{3C^{14}H^{6}O^{10}}_{\text{Ac. gallique.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

La composition de l'acide tannique est expliquée par la formule

$$C^{54}H^{22}O^{34}.$$

§ 1195. On rencontre dans le bois jaune un acide analogue au tannin, et de plus homologue de ce dernier, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{60} H^{28} O^{34}.$$

Celui-ci se dédouble, sous l'influence de l'acide sulfurique étendu et bouillant, en un nouvel acide et en glucose, à la manière du tannin. Cette réaction s'explique facilement à l'aide de l'équation

$$\underbrace{C^{60} H^{28} O^{34}}_{\text{Acide moritannique}},\ 8HO = 3\underbrace{(C^{16} H^{8} O^{10})}_{\text{Ac. morinique}} + \underbrace{C^{12} H^{12} O^{12}}_{\text{Glucose}}.$$

ACIDE GALLIQUE.

§ 1196. Ce composé se prépare soit au moyen du tannin, soit au moyen de la noix de galle. On le retire de cette dernière en abandonnant l'infusion à la fermentation à une température de 20 à 30 degrés. Si l'on prolonge l'expérience pendant plusieurs mois, le tannin disparaît complétement, et l'on voit la matière se recouvrir de petits cristaux blanchâtres d'acide gallique. Pour l'en retirer, on laisse dessécher la matière, puis on la reprend par de l'alcool bouillant qui ne dissout que l'acide gallique et l'abandonne par le refroidissement. Si l'on remplace la noix de galle par un extrait de cette substance, la transformation se fait de même, mais d'une manière beaucoup plus lente. Il paraîtrait, d'après cela, qu'il existe dans la noix de galle un ferment particulier capable de produire cette transformation du tannin. L'action des acides sulfurique et chlorhydrique sur le tannin permet d'obtenir très-promptement de grandes quantités d'acide gallique. Si l'on introduit, en effet, du tannin dans de l'acide sulfurique moyennement étendu et bouillant tant qu'il peut s'en dissoudre, il se dépose bientôt par le refroidissement des cristaux colorés d'acide gallique. Après les avoir débarrassés d'acide sulfurique par plusieurs cristallisations, on les fait dissoudre dans de l'eau bouillante, puis on précipite la dissolution par l'acétate de plomb. On lave le précipité, puis on le met en suspension dans de l'eau bouillante à travers laquelle on dirige un excès d'acide sulfhydrique. Lorsque tout le plomb est précipité, on jette la liqueur

sur un filtre ; l'acide gallique se sépare par le refroidissement sous la forme de cristaux incolores.

L'acide gallique parfaitement pur cristallise soit en longues aiguilles, soit en prismes rhomboïdaux obliques. Ces cristaux sont inodores ; ils possèdent une saveur astringente et faiblement acide ; ils se dissolvent dans 100 parties d'eau froide et dans 3 parties seulement d'eau bouillante.

Chauffé entre 210 et 215 degrés, l'acide gallique se dédouble en acide carbonique et acide pyrogallique, ainsi que l'exprime l'équation

$$C^{14}H^{6}O^{10} = 2CO^{2} + C^{12}H^{6}O^{6}.$$

Porté brusquement à la température de 250 degrés, l'acide gallique laisse dégager de l'acide carbonique et de l'eau, tandis qu'il reste une matière noire d'apparence charbonneuse, douée de propriétés acides, à laquelle on donne le nom d'*acide métagallique*.

A l'abri de l'air, la dissolution d'acide gallique se conserve sans altération. Sous l'influence de l'oxygène, elle s'altère et se colore rapidement en brun. Cette altération devient plus rapide encore lorsqu'on fait intervenir une substance alcaline.

Chauffé doucement avec de l'acide sulfurique concentré, l'acide gallique perd les éléments de 2 équivalents d'eau et donne un acide particulier qu'on désigne sous le nom d'*acide rufingallique*.

Cette transformation s'exprime au moyen de l'équation

$$C^{14}H^{6}O^{10} = C^{14}H^{4}O^{8} + 2HO.$$

Cet acide forme des grains cristallins d'un brun de kermès, presque insolubles dans l'eau.

La composition de l'acide gallique est exprimée par la formule

$$C^{14}H^{6}O^{10}.$$

C'est un acide tribasique.

ACIDE PYROGALLIQUE.

§ 1197. Cette substance, observée pour la première fois par Scheele, s'obtient en distillant l'acide gallique au bain d'huile, à une température qui ne doit pas dépasser 220 degrés. L'acide pyrogallique se sublime alors en cristaux dans le col de la cornue.

On peut obtenir ce produit d'une manière plus économique, en soumettant à la distillation l'extrait de noix de galle, ou mieux en chauffant ce dernier dans une terrine au bain de sable, ainsi qu'on le fait pour la préparation de l'acide benzoïque au moyen de la résine benjoin.

A l'état de pureté, l'acide pyrogallique se présente sous la forme de lamelles allongées, d'un blanc éclatant, très-solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool et l'éther.

Il entre en fusion vers 115 degrés et en ébullition à 210 degrés. A 250 degrés il se dédouble en eau et en acide métagallique. A l'état sec, l'acide pyrogallique ne s'altère point au contact de l'air. Sa dissolution s'y décompose promptement au contraire. Cette transformation est surtout rapide en présence des alcalis; c'est pour cette raison que M. Liebig a proposé l'acide pyrogallique pour faire l'analyse de l'air. Il paraît se former dans ces circonstances du carbonate et de l'acétate.

Lorsqu'on verse une dissolution d'acide pyrogallique goutte à goutte dans un lait de chaux, la liqueur prend bientôt une belle coloration rouge qui passe rapidement au brun foncé. Cette réaction nette et tout à fait caractéristique permet de déceler des traces d'acide pyrogallique.

Une dissolution d'un sel de protoxyde de fer, versée dans la dissolution d'acide pyrogallique, produit une coloration indigo foncé, sans qu'il se sépare le moindre précipité. Si le sel de protoxyde contient des traces de sel de sesquioxyde, la liqueur se colore en vert foncé.

La composition de l'acide pyrogallique est exprimée par la formule

$$C^{12} H^6 O^6.$$

§ 1198. Il existe dans le règne végétal une foule de produits analogues à ceux dont nous venons de tracer l'histoire, mais dont l'étude, entièrement calquée sur celle de ces composés, nous entraînerait trop loin sans qu'il en résultât pour vous aucun profit.

CINQUANTE-SIXIÈME LEÇON.

ALCALIS ORGANIQUES.

Propriétés générales des alcalis organiques naturels. — Alcalis fixes et volatils. — Examen des divers modes d'extraction de ces produits. — Alcalis de l'opium. — Morphine. — Narcotine. = Alcalis des quinquinas. = Quinine et cinchonine. = Alcalis des strychnos. — Brucine et strychnine. = Alcalis des solanés. — Nicotine. = Alcalis des ombellifères. — Conine. = Alcalis artificiels. — Relations qui existent entre ces divers composés et l'ammoniaque. — Divers modes de production de ces composés. — Méthodes de Fritsche, de Zinin, de Fownes, de Wurtz et d'Hofmann. = Examen de quelques alcalis artificiels. — Aniline. — Picoline. — Toluidine. — Xylidine. = Cumidine. = Éthylamine. — Diéthylamine. — Triéthylamine. = Alcalis dérivés de l'oxyde d'ammonium et se rapprochant par leurs caractères de la potasse et de la soude. = Oxydes de tétraméthylammonium et de tétréthylammonium. — Bases analogues aux précédents dans lesquelles l'azote est remplacé par du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine. — Triphosphométhyline et triphosphéthyline. — Tétraphosphétylium et tétraphosphométhylium. — Arsentriméthyle, arsentriéthyle et arsenéthylium. — Stibéthyle et stibéthylium.

ALCALIS ORGANIQUES.

§ 1199. Nous désignerons sous ce nom des produits retirés du règne organique, ou fabriqués artificiellement à l'aide de procédés que je vous ferai connaître dans cette leçon, et qui se comportent à l'égard des acides organiques ou minéraux comme de véritables bases salifiables.

Pendant longtemps les chimistes avaient pensé que les différents êtres organisés ne pouvaient fournir que des composés acides ou neutres, lorsqu'en 1803 Desrone retira de l'opium une substance douée de caractères alcalins. L'année suivante, Sertuerner et Seguin retirèrent simultanément de l'opium une substance à laquelle ils

reconnurent des propriétés alcalines; mais dans la persuasion que l'on était alors que les végétaux et les animaux étaient incapables d'élaborer des produits de nature basique, on pensa que l'alcalinité du produit découvert par les chimistes dont nous venons de rappeler les noms, était due à la présence d'une petite quantité d'ammoniaque, et ceux-ci partagèrent eux-mêmes cette conviction. Néanmoins, douze ans plus tard, Sertuerner reprit ses anciennes analyses de l'opium, et parvint à isoler de ce produit une substance à laquelle il reconnut des caractères véritablement basiques et dont l'alcalinité ne pouvait être attribuée aux substances employées à sa préparation.

La matière employée par Sertuerner jouissant de propriétés toxiques très-énergiques, on rechercha l'existence de composés semblables dans tous les végétaux doués de propriétés vénéneuses, et, il faut l'avouer, dans la plupart des cas on parvint à en extraire des composés parfaitement définis, doués de caractères alcalins. Parmi les chimistes à qui l'on doit la découverte de ces composés basiques naturels, il faut citer en première ligne MM. Pelletier et Caventou, qui dotèrent la thérapeutique de la quinine. Depuis cette époque, on a retiré du règne organique un grand nombre de produits alcalins, et l'on est parvenu, de plus, à l'aide de méthodes artificielles, à en créer un nombre bien plus considérable encore.

§ 1200. Les alcalis organiques agissent tous d'une manière énergique sur l'économie animale. Ce sont pour la plupart de violents poisons, mais qui, administrés à faibles doses, peuvent produire des effets véritablement héroïques dont la thérapeutique a su tirer un excellent parti.

Ces alcalis organiques se comportent comme la potasse ou la soude à l'égard des réactifs colorés; par leur manière d'être, ils se rapprochent considérablement de l'ammoniaque. Ils saturent parfaitement les acides les plus puissants par simple mélange, et fournissent des sels qui obéissent aux lois générales que nous avons posées pour les sels formés par les oxydes métalliques.

Les alcalis végétaux sont liquides ou solides; on n'en connaît pas de gazeux.

La plupart sont fixes, mais il en est quelques-uns qui se volatilisent tout entiers sans éprouver d'altération.

Ceux qui sont solides peuvent, lorsqu'on les place dans des conditions convenables, cristalliser sous des formes très-nettes.

Ils ne s'altèrent pas dans l'air à la température ordinaire, qu'il soit sec ou humide.

Le chlore, le brome et l'iode les modifient.

L'eau dissout quelques-unes de ces matières; il en est d'autres, au contraire, qu'elle ne dissout pas d'une manière sensible.

L'alcool les dissout, surtout à chaud, et les abandonne, par le refroidissement ou mieux par évaporation spontanée, sous forme de cristaux bien déterminés.

Pour la tendance à s'unir aux acides, elles viennent après les alcalis, la magnésie et l'ammoniaque.

Les sulfates, azotates, chlorhydrates, acétates de ces bases, sont généralement solubles; les tartrates, oxalates et gallates sont d'ordinaire insolubles.

§ 1201. On peut diviser les bases organiques naturelles en trois classes bien distinctes.

La première comprendra les bases fixes peu solubles dans l'eau et solubles dans l'alcool.

Nous placerons dans la seconde celles qui, fixes comme les précédentes, sont tout à la fois solubles dans l'eau et l'alcool.

Enfin dans la troisième viendront se ranger les bases volatiles; celles-ci sont remarquables en ce que pour la plupart elles sont dépourvues d'oxygène.

Les bases de la première classe sont en général engagées dans des combinaisons salines, telles que la quinine, qui dans le quinquina est combinée avec l'acide quinique, et la morphine, qui dans l'opium est unie à l'acide méconique. En traitant la portion du végétal qui contient la combinaison avec de l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, après l'avoir préalablement réduite en poudre fine, on dissout l'alcali végétal. En versant soit de l'ammoniaque, soit un lait de chaux dans la liqueur qui retient le chlorhydrate en dissolution, on expulse la base organique, qui se précipite entraînant avec elle quelques substances terreuses ainsi que des matières colorantes. En reprenant le dépôt par de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique étendus, on sépare une matière résineuse, ainsi que la majeure partie de la matière colorante. La dissolution, soumise à l'évaporation, laisse déposer des

cristaux qu'on purifie par une compression entre des doubles de papier buvard et par de nouvelles cristallisations. Une fois qu'on s'est procuré le sel incolore et nettement cristallisé, on le redissout dans l'eau, puis on décompose la dissolution par un léger excès d'ammoniaque; la base se précipite alors, on la jette sur un filtre, on la lave à l'eau distillée, puis on la dissout dans l'alcool concentré qui l'abandonne sous forme de cristaux.

Il n'existe pas de méthode générale pour isoler les bases de la deuxième classe. On cherche ordinairement à les faire entrer ou dans des combinaisons insolubles ou dans des combinaisons qui cristallisent avec facilité. A-t-on uni la base à l'acide sulfurique, on décompose le sel par l'eau de baryte; l'a-t-on combinée à l'acide chlorhydrique, on fait intervenir l'oxyde d'argent; l'a-t-on transformée en oxalate, on ajoute une quantité convenable de chaux. Dans tous les cas on forme une combinaison insoluble dans l'eau, tandis que la base, mise en liberté, reste dissoute dans ce liquide et peut en être séparée par l'évaporation.

On peut obtenir facilement les bases de la troisième classe en distillant le végétal ou les organes du végétal qui les contient avec une eau faiblement alcaline. Pour nous faire mieux comprendre, supposons qu'il s'agisse d'extraire le principe alcalin du tabac qu'on désigne sous le nom de *nicotine*. Cette substance n'existe pas à l'état libre dans le tabac, elle s'y trouve unie à l'acide malique, avec lequel elle forme une combinaison soluble. Si donc on hache les feuilles de ce végétal et qu'on en prépare une infusion avec de l'eau bouillante, celle-ci amenée à consistance d'extrait sera fortement chargée de malate de nicotine; si l'on introduit cette matière sirupeuse dans une cornue de verre, qu'on y ajoute une lessive alcaline concentrée, puis qu'on soumette le mélange à la distillation, il se condensera dans le récipient une liqueur aqueuse, très-fortement chargée de nicotine. Soumet-on ce produit à une nouvelle distillation, en introduisant la boule d'un thermomètre au milieu du liquide, on verra la température s'élever graduellement jusqu'à 250 degrés. Si l'on change de récipient dès que ce terme est atteint, on recueille un liquide incolore, doué d'une odeur toute particulière, jouissant de propriétés alcalines très-prononcées, et qui constitue la nicotine parfaitement pure. On peut également obtenir cette nicotine en introduisant dans un flacon l'infusion de

feuilles de tabac amenée à consistance sirupeuse avec des fragments d'hydrate de potasse et de l'éther. Si l'on agite fortement le mélange à plusieurs reprises, la potasse décompose le sel nicotique, met en liberté la nicotine, et celle-ci, se trouvant en présence de l'éther, s'y dissout préférablement à l'eau. Si l'on décante la dissolution éthérée, puis qu'on la distille au bain-marie, le résidu représentera de la nicotine légèrement hydratée, qu'on purifiera par une nouvelle distillation.

Nous n'examinerons d'une manière particulière qu'un petit nombre d'alcalis naturels, et seulement pour vous donner une idée des allures de ces composés sur la constitution desquels nous n'avons encore que des idées imparfaites, tandis que j'appellerai toute votre attention sur les alcalis artificiels dont la nature bien connue nous promet de jeter une vive lumière sur la constitution des alcaloïdes naturels.

ALCALIS DE L'OPIUM.

§ 1202. Il existe dans l'opium un grand nombre de bases organiques combinées, soit à l'acide méconique, soit à certains acides minéraux. La composition de ces différents alcalis est représentée par les formules suivantes :

Morphine..............	$C^{34} H^{19} Az O^{6}$,
Codéine................	$C^{36} H^{21} Az O^{6}$,
Thébaïne..............	$C^{38} H^{31} Az O^{6}$,
Papavérine.............	$C^{40} H^{21} Az O^{8}$,
Narcotine..............	$C^{46} H^{25} Az O^{14}$,
Narcéine...............	$C^{46} H^{29} Az O^{18}$.

Nous n'examinerons ici, et encore que d'une manière sommaire, la morphine et la narcotine.

MORPHINE.

§ 1203. Plusieurs procédés ont été proposés pour l'extraction de la morphine. Cette description nous entraînerait beaucoup trop loin et serait en dehors du cadre de ce Cours; nous nous contenterons de faire connaître les principales propriétés de cette substance.

La morphine cristallise en prismes incolores, transparents, appartenant au système rhombique. Elle est inodore et possède une saveur d'une amertume très-persistante.

Elle est à peine soluble dans l'eau froide; 500 parties d'eau bouillante dissolvent 1 partie de morphine et l'abandonnent presque en entier à l'état cristallin par le refroidissement. L'alcool la dissout en plus forte proportion, surtout à chaud. L'éther et les huiles essentielles n'en dissolvent que des traces, ce qui permet de la séparer de la narcotine.

Les cristaux de morphine fondent par la chaleur, dégagent 2 équivalents d'eau de cristallisation et se prennent par le refroidissement en une masse radiée. Par une plus forte chaleur, elles se charbonnent.

L'acide iodique, même en dissolution très-étendue, est réduit par la morphine; il en résulte une coloration brune ou jaune, par suite de la séparation de l'iode. Le nitrate d'argent et le chlorure d'or sont facilement réduits par cette base.

Les sels de peroxyde de fer éprouvent de la part de la morphine une réduction tout à fait caractéristique; ils prennent une coloration d'un bleu foncé.

L'acide azotique concentré colore la morphine en rouge orangé; cette teinte passe graduellement au rouge. Le produit qu'on obtient dans cette réaction jouit de propriétés acides et fournit un alcali volatil quand on la distille avec de la potasse.

Chauffée avec un excès d'hydrate de potasse solide à la température de 200 degrés, la morphine laisse également dégager un liquide alcalin contenant de la méthylamine.

La morphine s'unit à tous les acides, et forme avec la plupart des produits nettement cristallisés.

La composition de la morphine est exprimée par la formule

$$C^{34}H^{19}AzO^{6}.$$

NARCOTINE.

§ 1204. La narcotine cristallise en prismes droits à base rhombe ou en aiguilles aplaties, incolores et brillantes; elle est insoluble dans l'eau froide, très-peu soluble dans l'eau bouillante. Elle est

peu soluble dans l'alcool et l'éther, qui la dissolvent toutefois en proportion beaucoup plus considérable que la morphine.

La narcotine fond à 170 degrés. Si on la laisse refroidir lentement, elle cristallise; si le refroidissement est brusque, elle donne une masse amorphe. A 220 degrés elle se boursoufle, dégage de l'ammoniaque et laisse un résidu acide. Chauffée à 200 degrés avec de l'eau, dans un tube scellé à la lampe, elle se dissout en donnant un liquide jaune-rougeâtre, doué d'une forte saveur amère. L'acide azotique étendu dissout la narcotine à froid sans la décomposer. Si l'on porte la liqueur à 50 degrés, la narcotine se décompose complétement; il se précipite des flocons cristallins d'une substance particulière, tandis que la liqueur retient en dissolution un grand nombre de substances bien définies. Remplace-t-on l'acide étendu par de l'acide concentré, la réaction est violente, même à froid; d'abondantes vapeurs rutilantes se dégagent, ainsi que du nitrate de méthyle, on obtient en outre une matière résinoïde de couleur rougeâtre pour résidu.

La potasse en dissolution étendue n'exerce aucune action sur la narcotine, même à la température de l'ébullition; en dissolution concentrée, elle la transforme en un acide qu'on désigne sous le nom d'*acide narcotique* et qui ne paraît différer de la narcotine que par les éléments de l'eau.

Lorsqu'on chauffe de la narcotine à 220 degrés avec de l'hydrate de potasse solide, elle se décompose et fournit un liquide doué de propriétés alcalines très-prononcées, qui renferme de l'ammoniaque, de la méthylamine, de l'éthylamine ou de la propylamine, suivant la composition de la narcotine employée. On a constaté, en effet, dans l'opium l'existence de quatre narcotines différentes dont les compositions sont exprimées par les formules :

$$C^{42}H^{21}NO^{14},$$
$$C^{44}H^{23}NO^{14},$$
$$C^{46}H^{25}NO^{14},$$
$$C^{48}H^{27}NO^{14}.$$

La première donne de l'ammoniaque, et les autres les différents homologues de cette substance.

La narcotine, soumise à diverses influences oxydantes, se transforme en un acide que MM. Wöhler et Liebig ont désigné sous le

nom d'*acide opianique*, et en une base à laquelle ils ont donné le nom de *cotarnine*.

Cette réaction s'exprime au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{45}H^{21}AzO^{14}}_{\text{Narcotine.}} + 4\,O = \underbrace{C^{26}H^{13}AzO^{6}}_{\text{Cotarnine.}} + \underbrace{C^{20}H^{10}O^{10}}_{\text{Ac. opianique.}} + 2\,HO.$$

Il se dégage, en outre, quelquefois de l'acide carbonique qui paraît provenir d'une réaction secondaire. Cet acide opianique, qui cristallise avec la plus grande facilité, se transforme sous l'influence de l'acide sulfureux en un produit désigné sous le nom d'*acide opianosulfureux*, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{20}H^{8}O^{8}S^{2}O^{4},$$

qui ne diffère de celle de l'acide opianique qu'en ce que 2 équivalents d'eau s'y trouvent remplacés par 2 équivalents d'acide sulfureux.

Si l'on remplace l'acide sulfureux par de l'acide sulfhydrique, il ne se produit rien à froid; mais porte-t-on la liqueur à 70 degrés, elle se trouble fortement et laisse déposer un produit qui présente l'aspect du soufre précipité. Celui-ci se dissout dans l'alcool. La dissolution, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer des prismes déliés de couleur jaune, jouissant de propriétés acides, qu'on désigne sous le nom d'*acide sulfopianique* et dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{20}H^{10}S^{2}O^{8}.$$

La narcotine dans son contact avec les réactifs donne d'autres produits de dérivation que nous n'examinerons pas ici par suite du cadre restreint de ces leçons.

La narcotine, ainsi que la morphine, constituent deux produits excessivement vénéneux; cette dernière forme, de même que la morphine, des sels qui cristallisent avec la plus grande facilité.

ALCALIS DES QUINQUINAS.

§ 1205. Les quinquinas fournissent plusieurs produits alcalins, savoir : la *cinchonine* et ses isomères, dont la composition est représentée par la formule

$$C^{40}H^{24}Az^{2}O^{2};$$

la *quinine* et ses isomères, dont la composition est exprimée par

la formule

$$C^{40} H^{24} Az^2 O^4 ;$$

enfin l'*aricine* ou *cinchovatine*, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{46} H^{26} Az^2 O^8.$$

Ces différents alcalis existent dans les quinquinas en combinaison avec l'acide quinique et l'acide quinotannique. La cinchonine est particulièrement contenue dans les quinquinas gris ; la quinine existe principalement dans les quinquinas jaunes; enfin les quinquinas rouges paraissent contenir ces deux bases en proportions à peu près égales.

La quinine et la cinchonine diffèrent l'une de l'autre, sous un grand nombre de rapports, notamment par la cristallisation et par leur manière d'être avec l'éther, ce liquide dissolvant la quinine en très-forte proportion, tandis qu'il ne dissout pas sensiblement la cinchonine. Enfin la coloration verte que présente la quinine, sous l'influence de l'ammoniaque et de l'eau chlorée, sépare tresnettement cette base de la cinchonine.

Il est une réaction que présentent toutes les bases de ce groupe, c'est de se dédoubler, sous l'influence de l'hydrate de potasse solide et de la chaleur, en un liquide huileux alcalin, désigné par M. Gerhardt, à qui l'on en doit la découverte, sous le nom de *quinoléine*, et qu'on a retrouvé depuis dans les produits de la distillation du goudron de houille.

Les alcalis des quinquinas forment avec les acides des sels généralement cristallisables et bien définis.

ALCALIS DES STRYCHNOS.

§ 1206. On a découvert dans les différentes espèces de Strychnos, telles que la noix vomique, la fausse angusture, le bois de couleuvre, l'upas-tienté, la fève de Saint-Ignace, etc., deux alcalis qui paraissent y exister en combinaison avec un acide particulier, qu'on désigne sous le nom d'*acide igasurique*. Ces deux bases, qu'on désigne sous les noms de *strychnine* et de *brucine*, sont représentées par les formules suivantes :

Strychnine........ $C^{42} H^{22} Az^2 O^4$,
Brucine........... $C^{46} H^{26} Az\ O^8$.

Ces deux bases se distinguent facilement l'une de l'autre à l'aide des deux réactions suivantes : la brucine se colore fortement en rouge de sang par l'addition de l'acide nitrique, tandis que la strychnine ne se colore pas. L'eau chlorée précipite en blanc les solutions de strychnine sans les colorer, tandis qu'elle colore fortement les dissolutions de brucine.

Distillée avec de l'hydrate de potasse, la strychnine laisse dégager de la quinoléine.

La brucine, traitée par l'acide nitrique concentré, est vivement attaquée, même à froid ; il se produit un composé nitré de couleur rouge foncé, tandis qu'il se dégage du nitrite de méthyle.

Distillée avec un mélange d'acide sulfurique étendu et de peroxyde de manganèse, la brucine dégage des vapeurs inflammables, de l'acide formique et un liquide aromatique brûlant avec une flamme d'un bleu pâle qui paraît être de l'esprit-de-bois. La strychnine ne donne rien de semblable.

L'action toxique de la brucine est moins prompte et moins énergique que celle de la strychnine.

ALCALIS DES SOLANÉES.

NICOTINE.

§ 1207. Nous n'en examinerons qu'un seul, mais avec quelques détails, en raison de son importance, c'est la nicotine. Nous ne reviendrons pas sur son mode de préparation, que nous avons décrit plus haut d'une manière suffisamment étendue, § 1201, nous indiquerons seulement ici, sous forme de tableau, d'après le travail important de M. Schlœsing, les proportions de nicotine contenues dans les différents tabacs de France et d'Amérique.

Noms des tabacs.	Nicotine pour 100 parties de tabac sec.
Lot	7,96
Lot-et-Garonne	7,34
Nord	6,58
Ille-et-Vilaine	6,29
Pas-de-Calais	4,94
Alsace	3,21
Virginie	6,87

Noms des tabacs.	Nicotine pour 100 parties de tabac sec.
Kentucky.......... ..	6,09
Maryland.............	2,29
Havane..... moins de	2,0.

Il résulte de l'inspection des nombres contenus dans ce tableau que les tabacs corsés employés à la fabrication de la poudre, tels que le Lot, le Lot-et-Garonne et le Virginie, sont ceux qui renferment le plus de nicotine, tandis que les tabacs légers, tels que le Maryland, qui sont employés comme tabacs à fumer, contiennent comparativement une proportion beaucoup moindre de cette substance. C'est à la présence de la nicotine que le tabac à priser doit sa force et son montant aux sels ammoniacaux.

§ 1208. A l'état de pureté et au moment où elle vient d'être préparée, la nicotine est un liquide incolore et qui demeure tel, tant qu'on le conserve dans des tubes bouchés; mais au contact de l'air elle prend bientôt une teinte ambrée qui finit par devenir d'un brun foncé. Son odeur est âcre et sa saveur brûlante; ses vapeurs sont tellement irritantes, qu'on a peine à respirer dans une pièce où l'on en a vaporisé quelques gouttes. Sa densité est de 1,024; la densité de sa vapeur est de 5,607. C'est une substance excessivement vénéneuse et qu'on ne peut guère comparer, sous ce rapport, qu'à l'acide cyanhydrique.

Elle est très-soluble dans l'eau froide; la solution se trouble quand on la porte à l'ébullition. Elle se dissout très-bien dans l'alcool, l'éther et les huiles grasses. Elle est fort hygrométrique; elle bout à 250 degrés, en s'altérant légèrement. Sa vapeur brûle avec une flamme blanche, fuligineuse, à la manière des huiles essentielles.

La nicotine dissout à chaud le soufre et ne dissout pas le phosphore.

La solution aqueuse de nicotine est fortement alcaline; elle précipite en blanc le sublimé corrosif, l'acétate de plomb, le protochlorure et le bichlorure d'étain, les sels de zinc.

Avec le sulfate de manganèse elle donne également un précipité blanc qui ne tarde pas à brunir au contact de l'air; elle précipite en jaune-serin le bichlorure de mercure et en bleu l'acétate de cuivre. Ce dernier précipité se dissout dans un excès de

nicotine en formant une liqueur bleue analogue à celle que produit l'ammoniaque.

La nicotine détermine dans la solution du chlorure d'or un précipité jaune-rougeâtre très-soluble dans un excès de réactif.

Une infusion de tannin précipite abondamment cette base en blanc.

Les acides se combinent directement avec la nicotine, avec dégagement de chaleur. Ces sels sont généralement déliquescents et, par suite, cristallisent avec difficulté. Le chlore, le brome et l'iode l'attaquent énergiquement en donnant naissance à des produits cristallisables dont la composition n'est pas connue.

La composition de la nicotine est représentée par la formule

$$C^{20}H^{14}Az^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

ALCALIS DES OMBELLIFERES.

CONINE.

§ 1209. Nous n'examinerons également qu'un seul de ces alcalis, c'est celui qu'on trouve dans la ciguë (*Conium maculatum*). On le rencontre dans toutes les parties du végétal, mais plus particulièrement dans les fruits avant leur entière maturité.

La conine s'obtient en distillant avec une solution de potasse les fruits de la ciguë préalablement écrasés, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs alcalines. Le produit de la distillation renferme, outre la conine, une huile neutre et de l'ammoniaque. On sature le produit de la condensation par l'acide sulfurique dilué, on enlève l'huile neutre, on évapore à sec à l'aide d'une douce chaleur, et l'on reprend le résidu par l'alcool froid qui ne dissout que le sulfate de conine; on décompose enfin ce sel par la potasse qui met la conine en liberté. On purifie cette dernière soit par la distillation, soit en la traitant par l'éther; cette matière s'altère rapidement et ne peut être conservée que dans des tubes ou des flacons parfaitement bouchés.

La conine est un liquide incolore, d'apparence oléagineuse, plus léger que l'eau; sa densité est de 0,89. Son odeur pénétrante est fort désagréable; elle bout vers 170 degrés, s'altère rapidement à l'air en produisant une substance résineuse et de l'acide butyrique.

De même que la nicotine, elle se dissout en plus forte proportion

dans l'eau froide que dans l'eau chaude ; l'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles la dissolvent en toute proportion.

Elle se combine avec les acides et forme des sels qui cristallisent avec beaucoup de difficulté. Ceux-ci s'altèrent promptement à l'air à la manière de la base libre. Le gaz chlorhydrique sec communique à la conine une coloration pourpre qui passe graduellement à l'indigo foncé.

Sous l'influence de corps oxydants, tels que l'acide azotique ou bien un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, la conine est attaquée très-énergiquement ; il se produit dans toutes ces réactions une certaine quantité d'acide butyrique.

La composition de la conine est exprimée par la formule

$$C^{16}H^{15}Az = 4 \text{ vol. vap.}$$

---

§ 1210. Si l'on compare à l'ammoniaque les alcalis volatils naturels de composition ternaire, tels que la conine et la nicotine, on demeure frappé des analogies considérables que présentent ces substances ; on comprend dès lors qu'en substituant à l'hydrogène de l'ammoniaque, certains groupes composés, on puisse produire un nombre immense de combinaisons de nature analogue ; c'est ce que les expériences si remarquables de M. Hofmann ont démontré de la manière la plus incontestable, ainsi que j'aurai l'occasion de vous le prouver dans un instant ; mais procédons par ordre chronologique relativement à la production artificielle des alcalis organiques.

La première substance produite artificiellement, l'une de celles qui fixeront le plus particulièrement notre attention, en ce qu'on peut la considérer comme un véritable type, est l'aniline, obtenue par M. Fritsche, en soumettant à la distillation sèche un mélange d'hydrate de potasse solide et d'indigo. Cette découverte fut bientôt suivie de celle de la quinéoline, obtenue par M. Gerhardt, en distillant pareillement avec de la potasse caustique la quinine, la cinchonine et la strychnine, et que M. Hofmann retrouva plus tard au nombre des bases existantes dans les produits de la distillation du goudron de houille. La distillation de la pipérine m'a fourni semblablement une base douée de propriétés alcalines très-

prononcées, mais qu'on ne saurait rattacher par sa composition à la matière primitive.

La production d'alcalis artificiels, obtenus par l'action réciproque de la potasse et de certains produits azotés, tout en prouvant qu'on peut obtenir par des procédés artificiels des composés analogues à ceux que les végétaux sont susceptibles d'élaborer sous l'influence de la force vitale, ne permettait cependant de nous rendre aucun compte de la constitution de ces produits, lorsque les expériences de Laurent et de Zinin vinrent élucider la question.

Le premier observa qu'en chauffant dans un tube scellé à la lampe un mélange d'ammoniaque et d'hydrate de phényle, ces deux corps donnent par leur action mutuelle de l'eau, plus une substance basique, présentant l'identité la plus complète avec l'aniline de Fritsche. La formation de l'aniline, dans une circonstance analogue à celles où se produisent les amides, conduisit donc à l'envisager comme appartenant à cette classe de produits. En effet, on aurait

$$\underbrace{C^{12}H^5O, HO}_{\text{Hydrate de phényle.}} + AzH^3 = \underbrace{C^{12}H^5, AzH^2}_{\text{Aniline.}} + 2HO.$$

Le nouveau mode de production de l'aniline dû à Zinin vint confirmer pleinement cette manière de voir. Lorsqu'on traite la benzine par de l'acide nitrique fumant, il se produit, comme nous le verrons bientôt, une huile pesante, douée d'une forte odeur d'amandes amères, qu'on désigne sous le nom de ***nitrobenzine***, n'en différant qu'en ce qu'une molécule de vapeur nitreuse a pris la place d'une molécule d'hydrogène, et dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{12}H^5(AzO^4).$$

Si l'on fait réagir de l'acide sulfhydrique, ou mieux du sulfhydrate d'ammoniaque sur une dissolution alcoolique de cette substance, on voit bientôt se former un dépôt abondant de soufre, l'odeur de la nitrobenzine disparaît complétement, et l'on obtient une matière huileuse, volatile, soluble dans les acides, avec lesquels elle forme des combinaisons cristallisables et qui présente l'identité la plus complète avec l'aniline. La formation de l'aniline au moyen de cette méthode s'explique à l'aide de l'équation

$$C^{12}H^5(AzO^4) + 6SH = 4HO + 6S + C^{12}H^5AzH^2.$$

Ce fait n'est point particulier à la nitrobenzine, et M. Zinin a fait voir que par l'action de l'acide sulfhydrique sur les divers produits azotés résultant de la substitution d'un équivalent de vapeur nitreuse à l'hydrogène de certains hydrocarbures, on donne naissance à de véritables bases présentant les analogies les plus complètes avec l'ammoniaque.

En représentant, en effet, par

$$C^m H^n$$

un carbure d'hydrogène quelconque, et, par suite, par

$$C^m H^{n-1} (Az O^4)$$

le produit nitreux qui resulte de l'action de l'acide azotique fumant, la formation de l'alcali correspondant pourra s'exprimer au moyen de l'équation générale suivante :

$$C^m H^{n-1} (Az O^4) + 6 SH = 4 HO + 6 S + C^m H^{n-1} Az H^2.$$

§ **1211.** Lorsqu'on fait agir une lessive concentrée de potasse sur l'acide cyanique, celui-ci se décompose en produisant du carbonate de potasse et laissant dégager de l'ammoniaque pure, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$C^2 H Az O^2 + 2 (KO, HO) = 2 (CO^2, KO) + Az H^3.$$

En remplaçant l'acide cyanique par les éthers correspondants, cyanate de méthyle, d'éthyle et d'amyle, M. Wurtz a donné naissance à de véritables ammoniaques composées dont les analogies avec l'ammoniaque sont tellement considérables, qu'on a dû plus d'une fois les confondre avec elle, avant cette remarquable découverte. La formation de ces produits, dans les circonstances que nous venons d'indiquer, peut s'exprimer de la manière la plus nette à l'aide des équations suivantes :

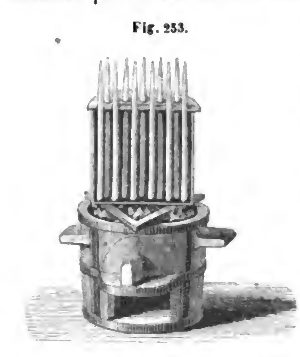
$$\underbrace{C^4 H^3 Az O^2}_{\text{Cyanate de méthyle.}} + 2 (KO, HO) = 2 (CO^2, KO) + C^2 Az H^5.$$

$$\underbrace{C^6 H^5 Az O^2}_{\text{Cyanate d'éthyle.}} + 2 (KO, HO) = 2 (CO^2, KO) + C^4 Az H^7.$$

$$\underbrace{C^{12} H^{11} Az O^2}_{\text{Cyanate d'amyle}} + 2 (KO, HO) = 2 (CO^2, KO) + C^{10} Az H^{13}.$$

M. Hofmann parvint presque à la même époque à reproduire ces curieuses substances par une autre voie qui mit en relief d'une manière plus nette encore leur constitution. Cette méthode consiste à faire réagir dans des tubes scellés à la lampe et plongés dans un bain-marie, ainsi que le représente la *fig.* 253, des mélanges des éthers bromhydriques ou iodhydriques des divers alcools, avec des dissolutions alcooliques d'ammoniaque. La réaction s'accomplit très-nettement et d'une manière rapide à 100 degrés, en fournissant des produits cristallisés qui sont des combinaisons de l'acide bromhydrique ou iodhydrique avec la nouvelle substance alcaline formée.

Fig. 253.



La production de ces composés s'explique au moyen des équations

$$\underbrace{C^2H^3Br}_{\text{Bromure de méthyle.}} + AzH^3 = \underbrace{BrH,\ C^2H^3,\ AzH^2.}_{\text{Bromhydrate de méthyliaque.}}$$

$$\underbrace{C^4H^5Br}_{\text{Bromure d'éthyle.}} + AzH^3 = \underbrace{BrH,\ C^4H^5,\ AzH^2.}_{\text{Bromhydrate d'éthyliaque.}}$$

§ 1212. Relativement aux alcalis organiques, on a formulé deux théories dont l'une, due à Berzelius, consiste à considérer ces composés comme des combinaisons conjuguées d'ammoniaque avec différents radicaux renfermant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, dans lesquels le caractère distinctif de l'ammoniaque n'aurait subi que de faibles modifications. Dans l'autre hypothèse, due à Liebig, il n'existerait pas d'ammoniaque dans ces composés, mais ils dériveraient de cette substance par l'élimination de 1 équivalent d'hydrogène de l'ammoniaque à l'état d'eau, d'acide chlorhydrique ou de toute autre combinaison, provenant de l'action d'oxydes ou de chlorures électronégatifs sur cette ammoniaque. Les faits que nous venons de rapporter semblent donner gain de cause à cette dernière hypothèse, du moins

en ce qui concerne les alcalis ternaires, naturels ou artificiels exempts d'oxygène.

M. Hofmann est allé plus loin, et il a fait voir qu'on peut enlever successivement à l'ammoniaque les 3 équivalents d'hydrogène qu'elle renferme et les remplacer par des groupements binaires, sans lui faire perdre ses propriétés fondamentales. Il a constaté, par exemple, qu'on peut introduire successivement dans l'ammoniaque 1, 2 ou 3 équivalents d'éthyle, à la place de 1, 2 ou 3 équivalents d'hydrogène, et produire des composés qui se confondent véritablement avec l'ammoniaque par l'ensemble de leurs propriétés. On pourrait également remplacer successivement chaque équivalent d'hydrogène par un groupement différent, méthyle, éthyle et amyle. On aurait ainsi :

Ammoniaque........... $Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$

Bases amidogénées...... $Az\begin{cases}H\\H\\X\end{cases}$

Bases imidogénées...... $Az\begin{cases}H\\X\\Y\end{cases}$

Bases nitriles.......... $Az\begin{cases}X\\Y\\Z\end{cases}$

Quant à la constitution des bases organiques non volatiles, elles présentent probablement des différences considérables, et peut-être parviendra-t-on à prouver qu'elles renferment des ammoniaques conjuguées dans le sens qu'y attachait Berzelius.

§ 1213. On peut former encore artificiellement des alcalis organiques à l'aide d'une méthode fort curieuse que l'on doit à M. Fownes. Celle-ci consiste à faire réagir une dissolution de potasse sur des composés qu'on désigne sous le nom d'*hydramides*, et qui résultent de l'action de l'ammoniaque sur certaines aldéhydes, et notamment sur l'hydrure de benzoïle et ses homologues. En faisant réagir, par exemple, l'ammoniaque sur les hydrures de benzoïle et d'anisyle, ainsi que sur le furfurol, on obtient les composés

suivants :

$$\underbrace{3(C^{14}H^6O^2)}_{\text{Hydrure de benzoïle.}} + 2AzH^3 = 6HO + \underbrace{C^{42}H^{18}Az^2}_{\text{Hydrobenzamide.}},$$

$$\underbrace{3(C^{16}H^8O^4)}_{\text{Hydrure d'anisyle.}} + 2AzH^3 = 6HO + \underbrace{C^{48}H^{24}AzO^6}_{\text{Anishydramide.}},$$

$$\underbrace{3(C^{10}H^4O^4)}_{\text{Furfurol.}} + 2AzH^3 = 6HO + \underbrace{C^{30}H^{12}Az^2O^6}_{\text{Furfuramide.}}.$$

Ces trois produits, hydrobenzamide, anishydramide et furfuramide, qui sont complétement neutres, bouillis pendant quelques instants avec une dissolution de potasse, se transforment par un simple jeu d'isomérie, en *amarine*, *anisidine* et *furfurine*, qui sont des bases cristallisables, susceptibles de former des sels définis et parfaitement cristallisés.

L'action directe de l'ammoniaque sur certains composés organiques donne également naissance à de véritables alcalis par simple combinaison : tel est le cas de l'huile de moutarde (*sulfocyanure d'acryle*), qui, d'après l'observation de MM. Dumas et Pelouze, forme, par son contact avec l'ammoniaque, une belle substance cristallisée, la *thiosinnamine*, qui jouit de propriétés basiques.

§ 1214. Après vous avoir énuméré les différentes méthodes à l'aide desquelles on peut engendrer des composés basiques, et vous avoir fait comprendre comment, à l'aide de cette génération même, on peut se rendre compte de leur véritable nature, je vais vous décrire les propriétés générales de quelques-uns de ces composés en particulier, en choisissant ceux dont les propriétés sont les mieux connues, et qui présentent le plus d'intérêt. Je vous ferai voir également qu'on peut faire dériver de l'hydrogène phosphoré, de l'hydrogène arsénié, de l'hydrogène antimonié, corps analogues à l'ammoniaque, des composés qui présentent les ressemblances les plus frappantes avec les dérivés ammoniacaux, et qui n'en diffèrent qu'en ce que l'azote s'y trouve remplacé par du phosphore, de l'arsenic ou de l'antimoine.

ANILINE.

§ 1215. Ce composé, comme nous l'avons fait remarquer plus haut, se produit dans une foule de circonstances. Les deux méthodes les plus commodes pour opérer sa préparation consistent, l'une, à dissoudre de l'indigo bleu dans une lessive concentrée de potasse bouillante, à dessécher la matière saline et à la soumettre à la distillation sèche. Il se forme d'abord dans cette réaction de l'acide anthranilique, qui, par une altération ultérieure, se dédouble en aniline et acide carbonique, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{14}H^{7}AzO^{4}}_{\text{Ac. anthranilique.}} = 2CO^{2} + \underbrace{C^{12}H^{7}Az}_{\text{Aniline.}}$$

L'autre méthode consiste à faire agir sur la nitrobenzine l'acide sulfhydrique, ou ce qui vaut mieux encore, ainsi que l'a conseillé récemment M. Béchamp, de l'acétate de protoxyde de fer. L'huile de goudron de houille contient également de l'aniline toute formée qu'on peut en extraire à l'aide de procédés simples.

§ 1216. L'aniline est un liquide incolore, réfractant fortement la lumière, d'une odeur forte et aromatique, d'une saveur âcre et brûlante. Peu soluble dans l'eau, elle se dissout en toute proportion dans l'alcool et dans l'éther. Elle bout à 182 degrés. Sa densité est de 1,028. La densité de sa vapeur est de 3,079.

L'aniline se combine facilement avec tous les acides et forme des composés cristallisables.

Une solution d'hypochlorite alcalin colore l'aniline en bleu violacé; cette couleur passe rapidement au rouge sale, surtout en présence des acides.

Le chlore et le brome agissent vivement sur l'aniline et transforment cette substance en des produits de substitution cristallisables, résultant de la substitution de 3 équivalents de chlore ou de brome à 3 équivalents d'hydrogène et qui ne jouissent plus de propriétés basiques.

Un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse transforme l'aniline en chloraniline.

Lorsqu'on distille avec de la potasse caustique des isatines chlorées ou bromées, produits qui résultent de l'action du chlore sur

l'indigo en présence de l'eau, on obtient des produits basiques qui ne diffèrent de l'aniline normale que par la substitution de 1 ou 2 équivalents de chlore, de 1 ou 2 équivalents de brome à 1 ou 2 équivalents d'hydrogène. Ces composés, qui jouissent encore de propriétés basiques, sont désignés sous les noms de

Chloraniline.............	$C^{12}H^{6}Cl\ Az$,
Bichloraniline	$C^{12}H^{5}Cl^{2}Az$,
Bromaniline.............	$C^{12}H^{6}Br^{2}Az$,
Bibromaniline...........	$C^{12}H^{5}Br^{2}Az$.

En traitant la binitrobenzine par le sulfhydrate d'ammoniaque, on obtient une belle matière cristallisée, douée de propriétés basiques, ne différant de l'aniline que par la substitution de 1 molécule de vapeur nitreuse à 1 molécule d'hydrogène, et que pour cette raison on désigne sous le nom de *nitraniline*. La formation de ce produit s'explique au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{12}H^{4}(AzO^{4})^{2}}_{\text{Binitrobenzine}} + 6SH = 4HO + 6S + \underbrace{C^{12}H^{6}(AzO^{4})Az}_{\text{Nitraniline}}.$$

Les iodures de méthyle, d'éthyle et d'amyle attaquent l'aniline à l'aide de la chaleur et donnent naissance à des composés qui ne diffèrent de l'aniline qu'en ce qu'ils ont échangé 1 équivalent d'hydrogène contre 1 équivalent de méthyle, d'éthyle ou d'amyle. Ces dernières bases, traitées à leur tour par des iodures de méthyle, d'éthyle ou d'amyle, donnent naissance à de nouveaux produits, qui n'en diffèrent qu'en ce qu'ils ont, comme eux, échangé une nouvelle molécule d'hydrogène contre les radicaux méthyle, éthyle ou amyle.

Ces dérivés peuvent se représenter de la manière suivante :

Aniline normale...... $Az\left\{\begin{array}{l} C^{12}H^{5} \\ H \\ H \end{array}\right. = 4$ vol. vap.,

Éthylaniline......... $Az\left\{\begin{array}{l} C^{12}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \\ H \end{array}\right. = 4$ vol. vap.,

Diéthylaniline........ $Az\left\{\begin{array}{l} C^{12}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \\ C^{4}H^{5} \end{array}\right. = 4$ vol. vap.,

Le cyanogène se combine directement avec l'aniline en produisant une base à laquelle on donne le nom de *cyaniline.*

Le chlorure de cyanogène, en agissant sur une dissolution refroidie d'aniline dans l'éther anhydre, donne du chlorhydrate d'aniline et de la cyananilide, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{2\,(C^{12}H^{7}Az)}_{\text{Aniline}} + \underbrace{C^{2}Az,\,Cl}_{\text{Chlorure de cyanogène}} = ClH,\,C^{12}H^{7}Az + \underbrace{C^{2}Az,\,C^{12}H^{6}Az.}_{\text{Cyananilide.}}$$

Si l'on fait arriver directement le chlorure de cyanogène dans l'aniline, sans éviter l'échauffement des matières, l'aniline se combine à l'anilide cyanique en donnant naissance à un groupement complexe que M. Hofmann désigne sous le nom de *mélaniline*, et dont la composition peut être formulée de la manière suivante :

$$\underbrace{C^{26}H^{13}Az^{3}}_{\text{Mélaniline.}} = \left\{ Az \left\{ \begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ H \\ H \end{matrix} \right. ,\ Az \left\{ \begin{matrix} C^{12}H^{5} \\ Cy \\ H \end{matrix} \right\} \right\}.$$

Cette mélaniline, dont la composition est très-complexe et qui renferme des éléments d'une grande mobilité, se transforme sous l'influence des réactifs en de nombreux dérivés qui ont été étudiés avec le plus grand soin par M. Hofmann et que nous ne saurions énumérer en raison du peu de temps qu'il nous est donné de consacrer à ces matières.

Le bromure de cyanogène se comporte à l'égard de l'aniline de la même manière que le chlorure.

Lorsqu'on ajoute de l'azotite de potasse à la dissolution du chlorhydrate d'aniline, il se dégage beaucoup d'azote, tandis qu'il se sépare des gouttes huileuses susceptibles de se dissoudre dans une lessive de potasse ou de soude, et qui ne sont autre chose que de l'hydrate de phényle. Cette réaction s'explique au moyen de l'équation

$$C^{12}H^{7}Az + AzO^{3} = C^{12}H^{6}O^{2} + HO + 2\,Az.$$

L'aniline forme, en réagissant sur les acides ou sur certains chlorures anhydres, des composés qui sont entièrement comparables aux amides ; ceux-ci, qu'on désigne sous le nom d'*anilides*,

peuvent être considérés comme renfermant 1 équivalent d'aniline, plus 1 équivalent d'acide monobasique moins 2 atomes d'eau. Fait-on agir les chlorures d'acétyle ou de benzoïle sur l'aniline, on produit du chlorhydrate d'aniline, et de l'*acétanilide* ou de la *benzanilide*.

L'aniline forme pareillement des acides anilidés qu'on peut considérer comme renfermant 1 équivalent d'aniline, plus 1 équivalent d'acide bibasique, moins 2 équivalents d'eau.

On connaît également des aniles qui correspondent aux imides, et qui renferment, semblablement à ces corps, 1 équivalent d'aniline, plus 1 équivalent d'acide bibasique, moins 4 équivalents d'eau. On a pu réaliser enfin avec cette base des composés qui correspondent aux amides neutres des acides bibasiques, renfermant 2 équivalents d'aniline, plus 1 équivalent d'acide bibasique, moins 4 équivalents d'eau. Quant aux correspondants des nitriles, ils nous sont, à cette heure, complétement inconnus.

PICOLINE.

§ 1217. On rencontre dans l'huile volatile fournie par certains goudrons de houille, et mieux encore dans celle qu'on obtient de la distillation des os, une substance basique qui possède la même composition centésimale et le même groupement mécanique que l'aniline.

Ce composé, découvert par M. Anderson, et désigné par lui sous le nom de *picoline*, est une huile incolore, très-mobile, plus légère que l'eau. Sa densité n'est, en effet, que de 0,955. Elle bout à 133 degrés et se volatilise promptement à l'air. Elle se mêle en toutes proportions à l'eau, et donne un liquide limpide qui ne se colore ni par l'addition de l'acide chromique, ni par celle du chlorure de chaux, ce qui la distingue de l'aniline.

Il serait intéressant de faire une étude comparative de cette substance et de son isomère l'aniline.

La composition de la picoline est représentée par la formule

$$C^{12}H^{7}Az = 4 \text{ vol. vap.}$$

TOLUIDINE. — XYLIDINE. — CUMIDINE.

§ 1218. On rencontre, à côté du benzène dans l'huile de goudron de houille, trois carbures d'hydrogène homologues que nous étudierons dans une leçon prochaine sous les noms de *toluène*, de *xylène* et de *cumène*, dont la composition est exprimée par les formules

Toluène	$C^{14}H^{8} = 4$ vol. vap.,
Xylène..............	$C^{16}H^{10} = 4$ vol. vap.,
Cumène	$C^{18}H^{12} = 4$ vol. vap.

Ces composés, traités par l'acide nitrique fumant, donnent des homologues de la nitrobenzine, qui sont représentés par les formules.

Nitrotoluène	$C^{14}H^{7}(AzO^{4}) = 4$ vol. vap.,
Nitroxylène	$C^{16}H^{9}(AzO^{4}) = 4$ vol. vap.,
Nitrocumène.........	$C^{18}H^{11}(AzO^{4}) = 4$ vol. vap.

Ces trois produits étant réduits, soit par le sulfhydrate d'ammoniaque, soit par l'acétate de protoxyde de fer, donnent trois composés doués de propriétés basiques, homologues de l'aniline, et dont la composition peut être exprimée par les formules suivantes :

Toluidine..............	$C^{14}H^{9}Az = 4$ vol. vap.,
Xylidine	$C^{16}H^{11}Az = 4$ vol. vap.,
Cumidine	$C^{18}H^{13}Az = 4$ vol. vap.

On observe, à l'égard des points d'ébullition de ces composés, les relations que fournissent d'ordinaire les corps homologues.

ÉTHYLAMINE.

§ 1219. Ce produit se prépare, soit en distillant de l'éther cyanique avec de la potasse, soit en faisant réagir l'éther bromhydrique sur une dissolution alcoolique d'ammoniaque. Dans le premier cas, il se forme de l'éthylamine libre, qu'on recueille dans de l'acide chlorhydrique; la dissolution saline est évaporée à sec et le sel purifié par des cristallisations dans l'alcool. Dans le deuxième cas, l'éthylamine existe en combinaison avec l'acide bromhydrique.

Pour isoler la base à l'état de pureté de l'un ou de l'autre de ces sels, on les distille avec de la potasse solide en faisant arriver les vapeurs dans un petit matras, entouré d'un mélange de glace et de sel.

§ 1220. Ainsi préparée, l'éthylamine est un liquide incolore, très-mobile, qui bout à 18°,7 et ne se solidifie pas dans un mélange d'acide carbonique et d'éther. Sa densité est de 0,696 à 8 degrés. La densité de sa vapeur est de 1,57.

Cette matière possède une odeur ammoniacale des plus vives et qu'on tendrait à confondre avec l'ammoniaque elle-même; sa causticité ne peut guère être comparée qu'à celle de la potasse. Elle bleuit le tournesol rougi, sature complétement les acides les plus énergiques, et détermine une douleur des plus vives lorsqu'on la dépose sur la langue, les lèvres ou toute autre partie molle du corps.

Elle s'enflamme par l'approche d'un corps en combustion et brûle avec une flamme jaunâtre.

Elle se mêle en toute proportion à l'eau, en s'échauffant notablement. L'ébullition la chasse en totalité.

La dissolution d'éthylamine se comporte à l'égard des sels métalliques à la manière de l'ammoniaque. La seule différence consiste en ce qu'elle jouit, contrairement à l'ammoniaque, de la propriété de dissoudre l'alumine en quantité considérable.

L'énergie basique de l'éthylamine paraît supérieure à celle de l'ammoniaque; ce qu'il y a de certain, c'est qu'elle chasse cette base de ses combinaisons salines.

Lorsqu'on fait passer sa vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, elle se décompose en donnant de l'acide cyanhydrique, de l'ammoniaque, de l'hydrogène et des gaz carburés.

Le chlore et le brome agissent immédiatement sur l'éthylamine en donnant naissance à des chlorhydrates ou des bromhydrates d'éthylamine, qui se dissolvent dans l'eau, tandis qu'il se précipite des produits huileux qui ne diffèrent de l'éthylamine qu'en ce que 2 équivalents d'hydrogène s'y trouvent remplacés par 2 équivalents de chlore ou de brome. Ces composés se détruisent au contact de la potasse caustique, en formant de l'ammoniaque, de l'acétate de potasse et du chlorure ou du bromure de potassium.

Cette réaction s'explique au moyen de l'équation

$$C^4H^5Cl^2Az + 3KO + HO = AzH^3 + 2ClK + C^4H^3O^3, KO.$$

L'acide nitreux décompose l'éthylamine en donnant naissance à de l'eau et à de l'azote; il se forme en même temps du nitrite d'éthyle.

La composition de l'éthylamine est exprimée par la formule

$$C^4H^7Az = 4 \text{ vol. vap.},$$

contrôlée par l'analyse d'un grand nombre de ses sels et par celle du chloroplatinate.

DIÉTHYLAMINE.

§ 1221. Ce composé se produit par l'action réciproque de l'éthylamine et du bromure d'éthyle. Ces deux corps agissent plus rapidement l'un sur l'autre que le bromure d'éthyle et l'ammoniaque. La liqueur laisse déposer assez rapidement des cristaux aciculaires de bromhydrate de diéthylamine, dont on peut séparer la base en distillant ce sel avec de la potasse.

On obtient de la sorte un liquide limpide très-volatil, inflammable, soluble en toute proportion dans l'eau et présentant une réaction alcaline fort énergique. Ce liquide bout à 57 degrés, et donne, par son union avec l'acide chlorhydrique, un sel cristallisable; ce dernier forme avec le bichlorure de platine un composé qui cristallise en grains d'un rouge orangé.

La composition de ce produit est représentée par la formule

$$C^8H^{11}Az = 4 \text{ vol. vap.}$$

TRIÉTHYLAMINE.

§ 1222. Si l'on mélange le produit précédent avec du bromure d'éthyle, qu'on l'introduise dans un tube scellé à la lampe et qu'on le chauffe au bain-marie, il se prend bientôt en une masse de cristaux fibreux, qui constituent le bromhydrate d'une nouvelle base. Ce sel, soumis à la distillation avec un excès de potasse, laisse dégager un liquide incolore, très-alcalin, volatil au-dessous de 100 degrés, inflammable, encore très-soluble dans l'eau, mais moins que les produits précédents.

Cette base forme avec les acides des sels très-nettement cris-

tallisés. Lorsqu'on mêle des dissolutions de chlorhydrate de triéthylamine et de bichlorure de platine et qu'on abandonne le mélange à l'évaporation spontanée, il se sépare de magnifiques rhombes d'un bel orangé présentant une grande ressemblance avec le bichromate de potasse.

La composition de la triéthylamine est représentée par la formule

$$C^{12}H^{15}Az.$$

La meilleure méthode pour obtenir la triéthylamine pure consiste à distiller l'hydrate de tétréthylammonium.

§ 1223. Au moyen de l'ammoniaque et de l'éther iodhydrique, on peut obtenir non-seulement des composés qui fonctionnent à la manière de l'ammoniaque, mais encore des substances qui se confondent en quelque sorte par tous leurs caractères avec la potasse et la soude.

Si l'on introduit, en effet, dans un tube scellé à la lampe de la triéthylamine et de l'iodure d'éthyle, le mélange ne tarde pas à se prendre en une masse de cristaux, qui ne sont autre chose que l'iodure d'un nouveau radical correspondant à l'ammonium, dans lequel les 4 équivalents d'hydrogène se trouveraient représentés par 4 équivalents d'éthyle, et auxquels, pour cette raison, M. Hofmann donne le nom de *tétréthylammonium*. Ce produit n'est pas décomposé par la potasse à la manière des composés précédents.

Lorsqu'on fait agir sur sa dissolution aqueuse un sel soluble d'argent, il se forme immédiatement un dépôt d'iodure d'argent jaune, et la liqueur fournit par l'évaporation un sel de tétréthylammonium.

Fait-on bouillir la dissolution de l'iodure précédent avec de l'oxyde d'argent récemment précipité, il se forme de l'iodure d'argent, et la liqueur renferme en dissolution de l'hydrate d'oxyde de tétréthylammonium.

Cette dissolution, qui présente une réaction alcaline des plus énergiques, n'offre pas la moindre analogie avec l'ammoniaque, mais en revanche elle présente une ressemblance frappante avec la potasse caustique. Lorsqu'elle est concentrée, elle agit sur l'épiderme comme une dissolution alcaline et manifeste une odeur de lessive. Elle saponifie les corps gras, décompose l'éther oxalique en acide oxalique et alcool, et non en une combinaison ana-

logue à l'oxamide, dégage même à froid l'ammoniaque de ses combinaisons salines, et se comporte avec les dissolutions métalliques à la façon de la potasse, ainsi qu'on peut s'en convaincre à l'inspection du tableau suivant :

Sels.	Précipités.
Baryte	Blanc, insoluble dans un excès.
Strontiane	Même réaction.
Chaux	Même réaction.
Magnésie	Même réaction.
Alumine	Blanc gélatineux, soluble dans un excès de base.
Chrome	Verdâtre de sesquioxyde de chrome, insoluble dans un excès de base.
Nickel	Vert-pomme, insoluble dans un excès.
Cobalt	Rougeâtre, insoluble dans un excès.
Manganèse	Blanc, insoluble dans un excès.
Protoxyde de fer	Vert, insoluble dans un excès.
Sesquioxyde de fer	Brun, insoluble dans un excès.
Zinc	Blanc, soluble dans un excès.
Plomb	Même réaction.
Argent	Brun, insoluble dans un excès.
Oxydule de mercure	Noir, insoluble dans un excès.
Protox. de mercure	Rouge (probablement de sel double qu'un excès de base transforme en oxyde jaune).
Cuivre	Bleu, qui noircit par l'ébullition.
Cadmium	Blanc, insoluble dans un excès.
Bismuth	Même réaction.
Antimoine	Blanc, soluble dans un excès.
Or	Jaune de sel double.
Platine	Même réaction.

Lorsqu'on distille l'hydrate de tétréthylammonium, il se dégage de l'eau, de la triéthylamine et du gaz oléfiant

$$C^{16}H^{20}AzO, HO = 2HO + C^{12}H^{15}Az + C^4H^4.$$

L'iodure d'éthyle le transforme en alcool et iodure de tétréthylammonium.

Le chlore, le brome et l'iode le convertissent en produits déri-

vés par substitution qui ne possèdent plus de propriétés alcalines.

Le chloroplatinate de tétréthylammonium affecte la forme de beaux octaèdres de couleur orangée qui présentent l'analogie la plus complète avec le chloroplatinate de potasse.

§ 1224. Si l'on remplace le bromure et l'iodure d'éthyle par le bromure et l'iodure de méthyle, on obtient une série de composés qui présentent les ressemblances les plus frappantes avec ceux dont nous venons de tracer l'histoire. On donne ainsi naissance à la *méthylamine*, à la *diméthylamine* et à la *triméthylamine*, dont la composition est exprimée par les formules

$$\text{Méthylamine} \ldots\ldots\ldots\ldots \quad C^2H^5Az = Az\begin{cases} C^2H^3 \\ H \\ H \end{cases}$$

$$\text{Diméthylamine} \ldots\ldots\ldots \quad C^4H^7Az = Az\begin{cases} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ H \end{cases}$$

$$\text{Triméthylamine} \ldots\ldots\ldots \quad C^6H^9Az = Az\begin{cases} C^2H^3 \\ C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{cases}$$

Le premier de ces composés est un gaz condensable à quelques degrés au-dessous de o. Le second n'a pas été isolé dans un état de pureté absolue. Le troisième est un liquide très-volatil. On le rencontre en quantité notable dans la saumure des harengs, d'où on peut l'extraire en la distillant avec de la potasse caustique.

Mise en contact avec l'iodure de méthyle, la triméthylamine donne immédiatement un précipité cristallin d'*iodure de tétraméthylammonium*. Ce composé, traité par l'oxyde d'argent, fournit de l'iodure de ce métal et de l'hydrate de tétraméthylammonium.

Ce produit, qui jouit de propriétés alcalines très-énergiques, se comporte à la manière de son homologue éthylique. Par l'évaporation il se sépare en une masse cristalline très-déliquescente. Soumis à la distillation, il se décompose en triméthylamine et esprit-de-bois, ainsi que l'exprime l'équation

$$\underbrace{C^8H^{12}AzO, HO}_{\text{Hydr. de tétraméthyl.}} = \underbrace{C^6H^9Az}_{\text{Triméthylam.}} + \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Esprit-de-bois}}.$$

BASES AMMONIACALES DÉRIVÉES DE LA LIQUEUR DES HOLLANDAIS.

§ 1223. La liqueur des Hollandais bromée, mélangée avec environ dix fois son volume d'une dissolution alcoolique saturée de gaz ammoniac et chauffée à 100 degrés dans des vases fermés, produit du bromhydrate d'ammoniaque, qui se dépose en grande partie par le refroidissement, et un mélange salin de bromhydrates de plusieurs bases volatiles très-remarquables qui ont été étudiés avec le plus grand soin par M. Cloëz.

La première de ces bases, la *méthéniaque* ou *formyliaque*, forme des sels parfaitement cristallisés. Elle est représentée par la formule

$$C^2 H^3 Az = 4 \text{ vol. vap.}$$

Elle bout régulièrement à 123 degrés, et présente, par ses propriétés et sa composition, les analogies les plus manifestes avec la *pipéridine*, dont j'ai signalé la formation dans la distillation de la pipérine en présence d'un excès de chaux potassée.

La seconde base bout vers 170 degrés : c'est l'*éthéniaque* ou *acéthyliaque*, dont la composition est représentée par la formule

$$C^4 H^5 Az = 4 \text{ vol. vap.}$$

La troisième passe à la distillation à la température de 210 degrés; M. Cloëz la désigne sous le nom de *propéniaque*. L'analyse lui assigne la formule

$$C^6 H^7 Az = 4 \text{ vol. vap.}$$

Enfin, au-dessus de 300 degrés, il distille un liquide sirupeux dont la composition est représentée par la formule

$$C^8 H^{10} Az^2.$$

De tous les produits résultant de l'action de l'ammoniaque sur la liqueur des Hollandais bromée ou chlorée, ce dernier est de beaucoup le plus abondant.

Sa formation est facile à concevoir; en effet, on a

$$2(C^4 H^4, Br^2) + 5 AzH^3 = 3(BrH, AzH^3) + BrH, C^8 H^{10} Az^2.$$

La méthéniaque, l'éthéniaque et la propéniaque résultent probablement d'un dédoublement de cette substance. On aurait, en

effet,

$$C^8H^{10}Az^2 = \underbrace{2\,C^4H^5Az}_{\text{Éthéniaque}},$$

$$C^8H^{10}Az^2 = \underbrace{C^2H^3Az}_{\text{Méthéniaque}} + \underbrace{C^6H^7Az}_{\text{Propéniaque}}.$$

Ces réactions se produisent également à froid ; mais elles exigent un temps beaucoup plus considérable.

La dérivation de ces bases, au moyen de l'ammoniaque, se conçoit facilement en admettant que

$C^2H^2 = 4$ vol., $C^4H^4 = 4$ vol., etc., remplacent $H^2 = 4$ vol.

On aurait alors

Ammoniaque............ $Az\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} = 4$ vol.

Méthéniaque............ $Az\begin{cases}H\\C^2H^2\end{cases} = 4$ vol.

Éthéniaque............. $Az\begin{cases}H\\C^4H^4\end{cases} = 4$ vol.

Dans l'action réciproque de l'iodure d'acryle et de l'ammoniaque, nous avons obtenu comme produit principal, M. Hofmann et moi, une belle matière cristallisée dont la composition est représentée par la formule

$$Az\begin{cases}C^6H^5\\C^6H^5\\C^6H^5\\C^6H^5\end{cases}, I.$$

que nous désignerons sous le nom d'*iodure de tétracrylammonium*,

Ce composé, traité par l'oxyde d'argent, donne comme les précédents un produit très-caustique dont le chlorure est susceptible de former avec le bichlorure de platine une combinaison qui cristallise en beaux octaèdres d'un jaune orangé.

§ 1226. Si l'on fait agir successivement à trois reprises différentes sur l'ammoniaque les bromures de méthyle, d'éthyle et de butyle, on obtient une base correspondante à l'ammoniaque dans laquelle les 3 molécules d'hydrogène sont remplacées par les trois radicaux

méthyle, éthyle et butyle. Fait-on agir enfin l'iodure d'amyle sur cette dernière combinaison, on obtient un sel correspondant à l'iodure d'ammonium, dans lequel les 4 équivalents d'hydrogène se trouvent remplacés par les 4 équivalents, méthyle, éthyle, butyle et amyle, et qu'on peut formuler de la manière suivante :

$$Az \left\{ \begin{array}{l} C^2\,H^3 \\ C^4\,H^5 \\ C^8\,H^9 \\ C^{10}H^{11} \end{array} \right\}, I.$$

Nous n'entrerons dans aucun détail relativement aux propriétés de ces différents produits dont le nombre, comme on peut le prévoir, est excessivement considérable. Nous ferons observer seulement que les éthers iodhydriques en réagissant sur les bases nitriles donnent naissance à des composés qui se comportent à la manière de la potasse et de la soude, et peuvent être considérés comme de véritables oxydes métalliques.

Le phosphore, l'arsenic et l'antimoine présentant avec l'azote de frappantes ressemblances, ainsi que je me suis efforcé de vous le démontrer dans la première partie de ces leçons, vous comprendrez sans peine qu'on pourra remplacer dans les hydrogènes phosphorés, arséniés et antimoniés, l'hydrogène, soit partiellement, soit en totalité, par les radicaux méthyle, éthyle, amyle, et produire ainsi des combinaisons correspondantes à celles que nous venons d'étudier et qui n'en différeront qu'en ce que l'équivalent d'azote qui y est contenu s'y trouvera remplacé par 1 équivalent de phosphore, d'arsenic ou d'antimoine.

PHOSPHURES DE MÉTHYLE ET D'ÉTHYLE.

§ 1227. M. Paul Thenard a fait voir il y a dix ans environ, dans un travail plein d'intérêt, qu'en dirigeant un courant de chlorure de méthyle ou d'éthyle sur du phosphure de chaux porté à la température du rouge sombre, il se forme différents composés phosphorés desquels on peut retirer deux produits très-nettement définis, dont les compositions sont exprimées par les formules

$$C^6\,H^9\,Ph$$

et

$$C^{12}\,H^{15}\,Ph.$$

Ces composés correspondent, comme on le voit, à la triméthylamine et à la triéthylamine, dans lesquels l'azote se trouverait remplacé par du phosphore. Il suffit, pour s'en convaincre, d'écrire les formules qui précédent de la manière suivante :

$$Ph \begin{cases} C^2H^3, \\ C^2H^3, \\ C^2H^3, \end{cases}$$

et

$$Ph \begin{cases} C^4H^5, \\ C^4H^5, \\ C^4H^5. \end{cases}$$

Le mode de préparation imaginé par M. Paul Thenard est excessivement pénible, ne fournit que peu de produits et n'est pas sans danger. Tout récemment nous nous sommes procuré, M. Hofmann et moi, ces composés par une méthode fort simple qui permet de les obtenir du premier coup, abondamment et dans un grand état de pureté. Cette méthode consiste à faire réagir le trichlorure de phosphore $PhCl^3$ sur le zinc-méthyle ou le zinc-éthyle, ainsi que le démontrent les équations suivantes :

$$3\underbrace{(C^2H^3Zn)}_{\text{Zinc-méthyle.}} + PhCl^3 = 3ZnCl + \underbrace{C^6H^9Ph}_{\text{Triphosphométhyline.}},$$

$$3\underbrace{(C^4H^5Zn)}_{\text{Zinc-éthyle.}} + PhCl^3 = 3ZnCl + \underbrace{C^{12}H^{15}Ph}_{\text{Triphosphéthyline.}}.$$

La *triphosphométhyline* est un liquide incolore, d'une saveur chaude et amère, dont l'odeur a tout à la fois quelque chose d'alliacé et d'ammoniacal. Elle ramène au bleu le tournesol rougi par les acides, bout à 42 degrés et sature parfaitement les acides avec lesquels elle forme des sels cristallisables, que la potasse et la chaux décomposent même à froid.

Elle brûle avec explosion lorsqu'on la projette dans un flacon rempli d'oxygène pur. Elle réduit l'oxyde de mercure en s'échauffant et produit un sublimé d'aiguilles blanches douées de propriétés acides.

Les iodures de méthyle, d'éthyle et d'amyle s'échauffent forte-

ment par leur contact avec la triphosphométhyline et donnent naissance à de belles combinaisons cristallisées.

La *triphosphéthyline* est un liquide incolore, doué d'une odeur alliacée particulière, bouillant à la température de 128 degrés, formant avec les divers acides des composés cristallisables et bien définis. Le chlorhydrate de triphosphétyline donne avec le bichlorure de platine divers composés qui cristallisent parfaitement bien. Lorsqu'on traite la triphosphétyline par les iodures de méthyle, d'éthyle, ou d'amyle, elle s'échauffe fortement et se concrète bientôt en donnant naissance à des produits que l'alcool dissout facilement, surtout à chaud, et qu'il abandonne par l'évaporation sous la forme de cristaux d'une grande beauté.

Ces différents produits, dont j'ai fait avec M. Hofmann une étude approfondie, peuvent être considérés comme des iodures d'un radical à base de phosphore, correspondant à l'ammonium dans lequel cette substance remplacerait l'azote. Les produits précédents correspondraient donc de la manière la plus évidente à l'iodure de *tétréthylammonium*. En effet, les dissolutions aqueuses de ces substances, traitées par les sels d'argent, donnent naissance à de l'iodure d'argent, ainsi qu'à des sels qui cristallisent facilement par l'évaporation. Si l'on traite pareillement ces produits par de l'oxyde d'argent récemment précipité, on obtient de l'iodure d'argent et les hydrates de ces mêmes bases qui présentent les analogies les plus manifestes avec l'hydrate de potasse.

Si l'on fait agir, par exemple, l'oxyde d'argent sur l'*iodure de tétraphosphétylium*, on a

$$Ph\left\{\begin{array}{l}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{array}\right., I + AgO + Aq = AgI + Ph\left\{\begin{array}{l}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{array}\right.O, HO.$$

Ce composé présente une alcalinité considérable et se comporte avec les dissolutions métalliques à la manière de l'hydrate de potasse.

ARSÉNIURES D'ÉTHYLE.

§ 1228. Lorsqu'on a fait réagir de l'iodure d'éthyle sur de l'arséniure de sodium, il se dégage une quantité de chaleur très-notable, et l'on obtient à la distillation trois produits distincts re-

présentés par les formules

$$As(C^4H^5)^2,$$
$$As(C^4H^5)^3,$$
$$As(C^4H^5)^4,\ I.$$

Le produit le plus important formé dans cette réaction est l'arsentriéthyle

$$As(C^4H^5)^3,$$

qu'on peut préparer dans un état de pureté parfaite, ainsi que nous l'avons constaté M. Hofmann et moi, en faisant agir le trichlorure d'arsenic,

$$AsCl^3,$$

sur le zinc-éthyle. En effet, on a

$$3\underbrace{(C^4H^5Zn)}_{\text{Zinc-éthyle.}} + AsCl^3 = 2ZnCl + \underbrace{C^{12}H^{15}As}_{\text{Arsentriéthyle.}}$$

C'est un liquide incolore, très-réfringent, très mobile, doué d'une odeur désagréable qui rappelle celle de l'hydrogène arsénié. Sa densité est égale à 1,151 ; la densité de sa vapeur est de 5,62 ; il bout à 180 degrés. Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther.

Il fume au contact de l'air ; mais il ne s'y enflamme qu'autant qu'on l'échauffe. Il suit de là qu'on ne saurait le conserver intact que dans des vases bien clos à l'abri du contact de l'air.

Lorsqu'on fait agir de l'iode ou du soufre sur une dissolution alcoolique ou éthérée d'arsentriéthyle, il se sépare des produits solides qui sont des composés définis d'iode et de soufre avec l'arsentriéthyle.

L'acide azotique fumant agit avec une extrême énergie sur l'arsentriéthyle. La matière s'oxyde avec ignition. L'acide azotique étendu le dissout lentement à la manière d'un métal, avec dégagement de bioxyde d'azote et production d'azotate d'arsentriéthyle. L'acide sulfurique concentré l'attaque à l'aide de la chaleur, avec dégagement d'acide sulfureux et formation de sulfate d'arsentriéthyle.

Lorsqu'on traite l'arsentriéthyle par de l'iodure d'éthyle, il se produit une action très-vive et le liquide se prend bientôt en une masse cristalline. Ce produit, qui est soluble dans l'alcool et dans

l'eau, se sépare par l'évaporation sous la forme de belles aiguilles blanches; c'est un *iodure d'arsentétréthylium*, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{16}H^{20}AsI = As(C^4H^5)^4, I.$$

Ce composé correspond, comme on le voit, aux iodures de tétréthylammonium et de tétraphosphétylium; il se comporte à l'égard des sels d'argent de la même manière que ces produits. Traité comme eux par l'oxyde d'argent récemment précipité, il donne un produit très-soluble dans l'eau, doué d'une réaction très-alcaline, attirant avec avidité l'acide carbonique et l'humidité de l'atmosphère. L'évaporation abandonne cette substance sous la forme d'une masse blanche cristalline, qui possède des caractères analogues à ceux de la potasse, et qui, comme elle, chasse même à froid l'ammoniaque de ces combinaisons.

ANTIMONIURES D'ÉTHYLE.

§ 1229. Lorsqu'on fait réagir de l'éther iodhydrique sur l'alliage d'antimoine et de potassium obtenu par la calcination d'un mélange intime de 4 parties d'antimoine et de 5 parties de tartre, on obtient un liquide très-fluide, très-réfringent et doué d'une odeur d'oignon très-désagréable. Ce produit, auquel on donne le nom de *stibtriéthyle*, jouit des propriétés suivantes : c'est un liquide incolore qui ne change pas encore d'état à — 30 degrés; il bout à 158 degrés. Sa densité est de 1,324 à 16 degrés; la densité de sa vapeur est égale à 7,44. Insoluble dans l'eau, il se dissout en forte proportion dans l'alcool et dans l'éther.

Exposé au contact de l'air, il répand une fumée blanche très-épaisse et ne tarde pas à prendre feu en brûlant avec une flamme blanche très-lumineuse. Si l'on fait arriver l'air, bulle à bulle, au milieu du liquide, celui-ci s'unit lentement à l'oxygène et finit par s'oxyder complétement. Le soufre, le sélénium et l'iode s'unissent directement au stibtriéthyle, en donnant naissance à des produits cristallisés.

L'acide nitrique attaque le stibtriéthyle surtout à l'aide de la chaleur; il se dégage de l'azote et des vapeurs nitreuses, et l'on obtient un liquide qui fournit par l'évaporation de beaux cristaux rhomboïdaux d'azotate de stibtriéthyle.

Lorsqu'on ajoute de l'iodure d'éthyle au stibtriéthyle, il se produit, au bout de peu de temps, une combinaison cristallisée en belles aiguilles blanches, qui n'est autre chose que l'iodure d'un radical correspondant à l'ammonium, auquel on donne le nom de *stibéthylium*. En traitant cet iodure de stibéthylium par l'oxyde d'argent, on obtient un dépôt d'iodure d'argent et de l'oxyde de stibéthylium hydraté correspondant à l'hydrate de potasse. Ce même oxyde étant traité par les différents acides, se comporte à la manière de la potasse caustique et donne naissance à des sels très-nettement cristallisés. Nous allons donner sous forme de tableau les formules des combinaisons les plus importantes formées par le stibtriéthyle et le stibéthylium.

Stibéthyle (équivalent de H^2).......	$C^{12}H^{15}Sb$,
Oxyde de stibéthyle...............	$C^{12}H^{15}Sb, O^2$,
Sulfure de stibétyle................	$C^{12}H^{15}Sb, S^2$,
Séléniure de stibéthyle.............	$C^{12}H^{15}Sb, Se^2$,
Chlorure de stibéthyle	$C^{12}H^{15}Sb, Cl^2$,
Bromure de stibéthyle.............	$C^{12}H^{15}Sb, Br^2$,
Iodure de stibéthyle	$C^{12}H^{15}Sb, I^2$,
Sulfate de stibéthyle...............	$C^{12}H^{15}Sb, O^2, 2SO^3$,
Nitrate de stibéthyle...............	$C^{12}H^{15}Sb, O^2, 2NO^5$,
Oxyde de stibéthylium hydraté......	$C^{16}H^{20}Sb, O, HO$,
Chlorure de stibéthylium...........	$C^{16}H^{20}Sb, Cl$,
Iodure de stibéthylium.............	$C^{16}H^{20}Sb, I$,
Azotate de stibéthylium............	$C^{16}H^{20}Sb, O, AzO^5$,
Sulfate de stibéthylium.............	$C^{16}H^{20}Sb, O, SO^3$.

§ 1230. Si nous jetons un coup d'œil rapide sur les résultats que nous avons exposés sommairement dans cette leçon, nous voyons que les différentes bases volatiles exemptes d'oxygène, et dont le nombre très-considérable tend à s'accroître chaque jour, peuvent être toutes considérées comme des dérivés de l'ammoniaque ou de ses analogues, phosphures, arséniures, antimoniures d'hydrogène, dans lesquels l'hydrogène se trouverait remplacé, soit partiellement, soit en totalité, par des radicaux binaires, méthyle, éthyle, amyle, etc. Ces substitutions ne semblent modifier en rien les propriétés fondamentales de la substance primitive, et l'on ne sau-

rait méconnaître les analogies manifestes que ces différents composés présentent entre eux.

Il se présente même quelque chose de fort remarquable en ce qui concerne les combinaisons du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine avec l'hydrogène, qui, ne jouissant point par elles-mêmes de propriétés basiques, produisent des dérivés méthylés, éthylés, etc., qui possèdent ces caractères à un très-haut degré.

Si l'on substitue ces mêmes radicaux à l'hydrogène non plus dans l'ammoniaque, mais dans l'ammonium, on obtient des bases d'une tout autre nature; celles-ci sont oxygénées, ne se volatilisent plus sans décomposition, sont douées d'une causticité remarquable et complétement différentes de l'ammoniaque et de ses dérivés, présentent les analogies les plus frappantes avec les alcalis fixes, potasse ou soude, dont elles partagent en grande partie les propriétés. Ces composés servent, pour ainsi dire, d'intermédiaire entre les bases ammoniacales et les alcalis organiques oxygénés, produits sous l'influence de la vie végétale ou animale. Peut être avec les données que nous possédons aujourd'hui sur ces importantes questions, et surtout grâce à la curieuse observation de M. Fownes sur la transformation des hydramides en de véritables alcaloïdes, parviendra-t-on, dans un avenir prochain, à reproduire artificiellement quelques-unes de ces bases naturelles, quinine, morphine, etc., dont la thérapeutique tire un parti si précieux.

CINQUANTE-SEPTIÈME LEÇON.

HUILES ESSENTIELLES. — RÉSINES. — VERNIS.

Généralités sur les huiles essentielles. — Modes d'extraction des huiles essentielles, 1° par l'expression; 2° par la distillation avec de l'eau. — Classification des huiles essentielles. = Huiles hydrocarbonées. — Essences de térébenthine, de citron, d'orange, etc. — Combinaisons de ces huiles avec l'acide chlorhydrique; camphres artificiels. — Camphres. — Camphre des Laurinées. — Camphre de Bornéo. — Essence de menthe. — Essence de thym. — Hydrate de thymyle et ses dérivés. — Essences de girofle et de piment. — Essence d'anis, de badiane, de fenouil. — Essences sulfurées. — Huile volatile de moutarde, de cochléaria, d'ail, etc. = Résines; généralités; modes d'extraction. — Vernis.

HUILES ESSENTIELLES.

§ 1231. Parmi les composés si variés que la nature organique nous présente, il en est un grand nombre qui, par l'ensemble de leurs caractères, constituent une des familles les plus intéressantes de la chimie organique. Je veux parler ici des produits qui sont connus sous le nom d'*essences* ou d'*huiles essentielles*.

Il y a trente ans à peine, leur histoire était en quelque sorte à faire, on se contentait de les définir, de tracer leurs caractères généraux; aujourd'hui ces composés forment un groupe nombreux, important, l'un des mieux connus de la chimie organique. L'étude approfondie qui en a été faite dans ces dernières années par MM. Dumas, Vöhler, Liebig, Piria, Laurent, etc., a fait avancer rapidement la science sur cette partie fort obscure avant leurs savants recherches. Si pour ma part j'ai contribué, par des efforts constants, à éclairer quelques points de leur histoire, c'est en prenant pour modèles les travaux de ces hommes éminents.

Les huiles volatiles, véritables produits de sécrétion, se rencontrent en proportions plus ou moins notables dans les différents végétaux; elles se forment dans des circonstances encore incon-

nues, mais qu'il sera peut-être possible de déterminer un jour en appliquant à cette étude les ingénieux procédés que la chimie moderne a mis en œuvre, et qui ont permis de résoudre, dans ces derniers temps, des questions ardues que les anciennes méthodes n'eussent pas permis d'aborder.

§ 1232. Ces huiles ne sont pas indifféremment répandues dans toutes les parties des végétaux, et les différents organes d'un même végétal peuvent même souvent sécréter des huiles de nature fort différente.

Tel est l'oranger, dont les feuilles, les fleurs et les fruits produisent des huiles qui ne se ressemblent en rien.

Elles ne préexistent pas toujours dans les végétaux ; ainsi, les amandes amères, les fleurs d'ulmaire, la graine de moutarde, etc., ne contiennent pas d'huile volatile toute formée. Le concours de l'eau et d'un ferment spécial, contenu dans la semence ou dans la fleur, est nécessaire à leur production ; mais ces cas sont assez rares, et les huiles paraissent se former ordinairement pendant l'acte de la végétation.

Lorsque ces huiles sont directement sécrétées par le végétal, on observe que leur production peut singulièrement varier avec les circonstances physiques ; on sait, par exemple, qu'une vive lumière, qu'une température suffisamment élevée, exercent une influence favorable ; c'est ainsi que les espèces qui végètent dans le Midi donnent une proportion d'huile beaucoup plus forte que celles qui croissent dans un climat tempéré. En outre, on sait qu'aux approches de la maturation de la graine, elles deviennent beaucoup plus abondantes.

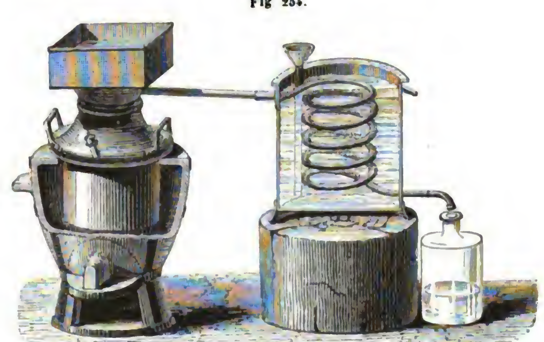
Dans les fleurs, l'huile paraît se former constamment à la surface et se volatilise à mesure qu'elle prend naissance ; de là l'odeur qu'elles exhalent. Dans la tige, les feuilles et les fruits, elle est ordinairement emprisonnée dans des cellules, ce qui permet de dessécher la plante, sans occasionner de perte d'huile.

§ 1233. Deux procédés peuvent être employés pour l'extraction des huiles volatiles : l'un, qu'on n'applique guère qu'aux zestes dont la partie charnue de certains fruits se trouve enveloppée, consiste à soumettre la matière réduite en pulpes à l'action d'une pression plus ou moins forte ; le second, qu'on met en pratique pour la majeure partie des essences, consiste à placer la plante dans un

alambic avec de l'eau, et à soumettre ce mélange à une distillation ménagée : l'huile, entraînée par les vapeurs aqueuses, vient alors se condenser dans un récipient.

L'alambic employé pour cette distillation ressemble entièrement à celui dont on se sert pour la distillation de l'alcool ou de l'eau (*fig.* 254). On fait d'ordinaire la cucurbite très-évasée dans

Fig 254.



le but d'augmenter la surface de chauffe et de rendre la vaporisation plus rapide. Un trou pratiqué dans la paroi de la partie supérieure du chapiteau, qu'on maintient bouché tant que dure la distillation, permet d'introduire de nouveau liquide dans la cucurbite sans être obligé de démonter l'alambic.

Si l'on ajoute aux plantes une quantité d'eau trop considérable, on n'obtient pas d'huile, mais seulement une eau distillée possédant l'odeur de l'essence; si pour éviter cet inconvénient on emploie trop peu d'eau, la plante s'attache au fond du vase, se décompose et fournit des huiles empyreumatiques qui, se mêlant à l'huile essentielle, en détruisent la suavité.

On peut obvier à cet inconvénient en introduisant les plantes dans un bain-marie métallique et les faisant traverser par la vapeur; de cette façon la matière organique ne pouvant atteindre une température supérieure à 100 degrés, ne saurait se décomposer et par suite fournir des produits étrangers.

La distillation à la vapeur est surtout avantageuse pour les plantes dont l'odeur est douce et agréable. Les produits peuvent

être employés immédiatement, ce qui ne saurait avoir lieu dans l'autre cas, en raison du goût de feu que les eaux faites avec le plus de soin, mais à feu à nu, conservent pendant assez longtemps.

Si l'huile qu'on veut recueillir est plus légère que l'eau, on fait usage d'un récipient particulier qu'on désigne sous le nom de *récipient florentin*. C'est une sorte de flacon conique, large à la partie inférieure, étroit à la partie supérieure (*fig*. 255), et muni d'une tubulure latérale, placée immédiatement au-dessus du fond, mais qui ne monte pas aussi haut que son col. L'huile et l'eau se rassemblent dans le récipient, l'huile surnage et gagne ainsi la partie étroite de l'appareil, tandis que l'eau occupe la partie la plus large. Dès que l'huile se trouve au niveau de la branche supérieure du tube recourbé, l'eau s'écoule à mesure qu'elle arrive par le bec de ce tube. De cette façon l'huile se rassemble constamment dans le récipient, tandis que l'eau s'en échappe par le bec.

Fig. 255



Pour les huiles pesantes, il faudrait employer un récipient présentant une disposition inverse, c'est-à-dire plus étroit à la partie inférieure.

§ 1234. De même que les huiles grasses, la plupart des huiles volatiles sont formées de deux principes : l'un, liquide à la température ordinaire, qu'on désigne sous le nom d'*éléoptène;* l'autre, solide, généralement fusible à une température peu élevée, qu'on désigne sous le nom de *stéaroptène*. Le camphre, par exemple, est une véritable huile essentielle concrète.

Les unes, et celles-là sont en très-grand nombre, renferment deux éléments seulement, le carbone et l'hydrogène; et chose bien digne de remarque, il n'est aucun végétal qui ne renferme de ces huiles hydrocarbonées. Néanmoins la majeure partie des huiles volatiles contiennent, en outre, de l'oxygène. Toutes les huiles volatiles pesantes en renferment même ordinairement une proportion assez forte; ainsi, l'huile de girofle en contient 22 pour 100 de son poids, et l'huile volatile fournie par la fleur du *Gaultheria procumbens* en renferme jusqu'à 31,5 pour 100.

Il est quelques huiles qui renferment, en outre, de l'azote et du soufre; mais ces dernières sont en fort petit nombre.

Dans toutes les huiles volatiles connues, à de rares exceptions (huiles de rhue, de menthe, etc.) le carbone est à l'hydrogène dans un rapport plus grand que celui de 1 à 1, rapport qu'on rencontre dans le gaz oléfiant et ses congénères. On s'explique alors facilement pourquoi ces produits brûlent avec une flamme fuligineuse et de couleur rougeâtre; car une proportion notable de carbone, échappant à la combustion, se dépose à l'état de noir de fumée dans l'intérieur de la flamme, et la refroidit assez pour lui ôter son éclat.

Les huiles volatiles oxygénées sont toujours accompagnées d'huiles hydrocarbonées. Les essences de cumin, d'ulmaire, de gaultheria, de piment, de girofle, de camomille, de valériane, etc., nous en offrent des exemples.

Ce carbure d'hydrogène possède ordinairement la composition de l'huile de térébenthine; il joue probablement un rôle important dans la végétation, et peut-être est-ce là le point de départ de la formation des huiles oxygénées. La séparation du carbure d'hydrogène de l'huile oxygénée est ordinairement assez facile à opérer, le point d'ébullition de cette dernière étant presque toujours de beaucoup supérieur à celui du premier.

Dans un travail que nous avons publié sur ces matières, M. Gerhardt et moi, nous avons constaté la présence de ce carbure d'hydrogène dans un grand nombre d'huiles oxygénées naturelles, en faisant usage d'hydrate de potasse chauffé à une température capable d'en opérer la fusion; dans cette circonstance, l'huile oxygénée, décomposant l'eau de l'hydrate alcalin, fixe son oxygène pour produire un acide qui possède toujours une relation de composition fort simple avec elle, tandis que l'huile hydrocarbonée, n'éprouvant aucune altération de la part de cet agent, se sépare et passe à la distillation.

Dans certains cas il existe entre le carbure d'hydrogène et l'huile oxygénée une relation des plus simples, qui tendrait à faire supposer que la seconde dérive du premier par un simple phénomène de substitution.

Ainsi, la partie oxygénée de l'essence de cumin a pour formule

$$C^{20}H^{12}O^2.$$

tandis que le carbure d'hydrogène qui l'accompagne a pour formule

$$C^{20}H^{14}.$$

Ce dernier prend-il d'abord naissance dans la graine pour fournir ensuite, par un phénomène de substitution, l'huile oxygénée, ou bien ces deux produits se forment-ils simultanément ? C'est ce qu'on ne saurait décider aujourd'hui. Dans le but de résoudre cette question, nous avons fait agir sur le cymène $C^{20}H^{14}$, M. Gerhardt et moi, divers agents d'oxydation, tels que l'acide azotique faible, l'acide chromique, le peroxyde de plomb, un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse. Dans ces diverses circonstances l'huile s'oxyde, forme des produits cristallisés, doués de propriétés acides, mais ne donne pas de *cuminol* (*principe oxygéné de l'essence de cumin*).

§ 1235.* Ces huiles si diverses peuvent pour la plupart se ramener à un petit nombre de types bien définis, ainsi que l'a proposé M. Dumas, et l'on peut, dans l'état actuel de nos connaissances sur ces produits, établir, en ce qui les concerne, une classification fort simple, entièrement basée sur l'observation des faits.

Je diviserai donc ces composés en quatre genres, ainsi qu'il suit :

1°. Genre hydrocarbure.	Essence de térébenthine..	$C^{20}H^{16}$,
	Essence de poivre.......	$C^{15}H^{12}$,
	Essence de citron.......	$C^{10}H^{16}$,
	Essence d'orange.......	$C^{20}H^{16}$,
	Cymène..............	
	....	
2°. Genre alcool.......	Huile de pomme de terre.	$C^{10}H^{12}O^{2}$.
	....	
3°. Genre aldéhyde.....	Ess. d'amandes amères...	$C^{14}H^{6}O^{2}$.
	Essence de cannelle.....	$C^{18}H^{8}O^{2}$.
	Essence de cumin.......	$C^{20}H^{12}O^{2}$.
	....	
4°. Genre acide........	Huile volatile de piment.	$C^{20}H^{12}O^{4}$,
	Huile volatile de girofle..	$C^{20}H^{12}O^{4}$.

On pourrait alors placer dans une catégorie spéciale les essences

diverses qui, par l'ensemble de leurs caractères, ne sauraient encore aujourd'hui trouver place dans les groupes précédents.

Quant aux essences sulfurées, elles forment un groupe à part dont nous dirons quelques mots seulement en terminant cette leçon, après avoir soumis à un examen attentif les différents genres que nous venons d'établir.

Les huiles volatiles qui appartiennent à ces quatre groupes présentent des réactions de la plus grande netteté; aussi leur étude a-t-elle jeté beaucoup de lumière sur la constitution des matières organiques.

Cette classification établie, nous allons passer en revue ces différents genres, et tout d'abord nous examinerons les *huiles hydrocarbonées.*

§ 1236. Les diverses huiles volatiles qui appartiennent à ce groupe sont comprises dans un petit nombre de formules ordinairement fort simples; ces composés présentent, en outre, des cas d'isomérie nombreux et pleins d'intérêt.

Il existe, par exemple, un nombre considérable d'huiles volatiles représentées par la formule

$$C^{20}H^{16},$$

qui correspond à 4 volumes de vapeur; les huiles de térébenthine, de citron, d'orange, de copahu, de poivre, d'élemi, de cubèbes, etc., sont dans ce cas.

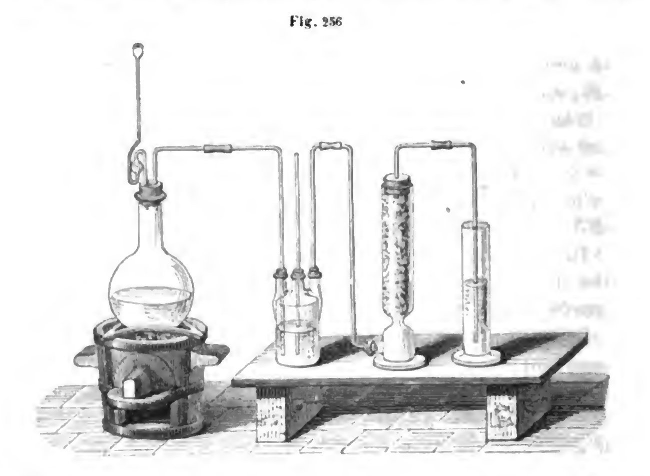
On observe, il est vrai, des différences dans le point d'ébullition, la densité, le pouvoir réfringent, la chaleur spécifique, le pouvoir rotatoire, etc., de ces différents produits; mais ces différences sont très-faibles et ne sauraient établir de distinctions nettes entre eux.

L'action que l'acide chlorhydrique sec exerce sur ces différents carbures d'hydrogène permet, au contraire, de les classer en trois catégories bien distinctes. Ainsi, qu'on fasse arriver ce gaz bien pur et complétement desséché dans les essences de térébenthine, de cubèbes et de citron, convenablement refroidies (*fig.* 256), et dans les trois cas on obtiendra, d'une part un produit cristallin, de l'autre un résidu liquide. En apparence les résultats sont donc les mêmes; mais l'analyse nous apprend qu'il n'en est pas ainsi.

La matière cristalline résulte bien, dans les trois cas, de l'u-

nion de l'acide chlorhydrique avec le carbure d'hydrogène; mais

Fig. 256



si l'on compare les proportions de ce dernier qui s'unissent à un poids donné d'acide chlorhydrique, on trouve qu'elles sont dans les rapports de $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$, 1; c'est-à-dire que la composition de ces produits peut être représentée par les formules

$C^{20}H^{16}, ClH,$	$C^{15}H^{12}, ClH,$	$C^{10}H^{8}, ClH.$
Camphre de térébenthine.	Camphre de cubèbes.	Camphre de citron.

Ainsi, bien que ces composés renferment le carbone et l'hydrogène dans le même rapport, bien que l'état de condensation soit le même de part et d'autre, il faut néanmoins admettre que leur constitution moléculaire intime est différente, puisque leur pouvoir saturant n'est pas le même. Les combinaisons liquides qui prennent naissance en même temps que les produits cristallisés nous offrent des résultats semblables.

Ainsi, pour les carbures d'hydrogène de la forme

$$C^{5}H^{4},$$

il existe trois types bien distincts qu'on peut représenter ainsi :

$$C^{20}H^{16}, \quad C^{15}H^{12}, \quad C^{10}H^{8}.$$

On peut passer du premier groupement moléculaire au dernier, ainsi qu'il résulte des expériences de M. Deville. Ce chimiste a fait voir, en effet, que l'hydrate d'essence de térébenthine cristallisé, qu'on peut obtenir si facilement par la méthode de M. Wiggers, étant traité par le gaz chlorhydrique sec, donne une combinaison cristallisée qui n'est pas le chlorhydrate d'essence de térébenthine

$$C^{20}H^{16}, ClH,$$

comme on aurait pu s'y attendre, mais bien le chlorhydrate d'essence de citron

$$C^{10}H^{8}, ClH.$$

Ce dernier, décomposé par la chaux vive à l'aide de la chaleur, reproduit, en effet, le *citrène*, doué de l'odeur suave qui le caractérise. Ce résultat est d'une haute importance, puisqu'il nous apprend qu'il est possible d'opérer, à l'aide des réactifs, la transmutation d'un produit naturel en un autre produit également fourni par la nature.

Ce sont probablement des différences entre l'arrangement des molécules, différences trop faibles pour rompre l'équilibre du groupement $C^{20}H^{16}$ ou $C^{10}H^{8}$, qui distinguent ces variétés qu'on rencontre dans un aussi grand nombre d'espèces végétales.

§ 1237. Les produits naturels représentés par la formule

$$C^{20}H^{16}$$

s'altèrent facilement sous l'influence des différents agents chimiques; en présence de quelques-uns, ils éprouvent de simples modifications isomériques : c'est ainsi que l'essence de térébenthine se transforme en colophène et térébène, sous l'influence de l'acide sulfurique concentré.

Est-ce un simple phénomène de contact, comme on en a tant signalé depuis quelques années, qui produit dans la circonstance actuelle ce changement moléculaire, ou bien s'est-il formé tout d'abord entre l'acide minéral et l'huile hydrocarbonée une combinaison que la chaleur est venue détruire ensuite, en mettant en liberté non plus l'huile primitive, mais des produits dans lesquels les atomes sont différemment groupés?

C'est à cette dernière hypothèse que M. Deville s'est arrêté. Il

admet qu'au contact de l'acide, l'huile naturelle s'est partagée en deux produits isomériques, le térébène et le camphène, résultat que cette huile nous offre, du reste, sous l'influence d'autres acides.

Le sulfate de térébène, qui ne présente qu'une assez faible stabilité, se détruirait bientôt sous l'influence de la chaleur, et la portion qui échapperait à l'action décomposante de l'acide passerait à la distillation; tandis que le sulfate de camphène, beaucoup plus stable, ne se détruirait qu'à une température plus élevée. Mais à cette température le camphène, à l'état naissant, éprouverait une condensation double et donnerait naissance au colophène.

L'expérience est d'accord avec cette manière de voir, et, en effet, les premiers produits ne renferment guère que du térébène; le colophène, au contraire, distille en abondance à la fin de l'opération.

Ces deux produits, d'après les observations de M. Deville, prennent encore naissance dans la distillation de la colophane, résultat important à prendre en considération dans la discussion relative à la formation des résines.

La transformation du camphène en colophène n'est pas un fait isolé, et la production de l'éther et de ses analogues repose absolument sur les mêmes principes.

§ 1238. Toutes les huiles hydrocarbonées naturelles forment avec l'acide chlorhydrique des combinaisons liquides et cristallisées; celles-ci, distillées sur des bases telles que la potasse, la baryte, la chaux, se détruisent en produisant des chlorures alcalins; tandis qu'il passe à la distillation une huile formée de carbone et d'hydrogène présentant exactement la composition de l'huile primitive, mais constituée moléculairement d'une manière différente. Ainsi l'huile de térébenthine, telle qu'on l'extrait de la matière molle qui exsude des pins par la distillation avec de l'eau, jouit de la propriété de dévier le plan de polarisation vers la droite; tandis que les huiles qu'on retire de la distillation du camphre artificiel liquide ou cristallisé sur la chaux vive, sont entièrement dépourvues de cette propriété. Les huiles hydrocarbonées, séparées de l'acide chlorhydrique auquel elles étaient unies, peuvent se combiner de nouveau avec ce gaz; les chlorhydrates qui en résultent fournissent, lorsqu'on les distille ensuite sur de la chaux, des pro-

duits doués de la même composition, mais dont l'arrangement moléculaire est encore différent.

L'essence de térébenthine nous offre donc un exemple de polymérie des plus remarquables. Ses congénères, essence de citron, de cubèbes, etc., jouissent de propriétés analogues à celles que nous venons de décrire.

§ 1239. En général, les carbures d'hydrogène produits artificiellement (naphtalène, benzène, naphtène, cumène, etc.), possèdent une stabilité beaucoup plus considérable que ceux qui ont été produits au sein de la végétation, comme si ces derniers conservaient encore ce cachet particulier qui distingue les matières qui ont pris naissance sous l'influence de la vie.

Il est encore une remarque que je dois faire ici, c'est que les hydrogènes carbonés qui accompagnent les huiles volatiles oxygénées, possèdent une stabilité plus considérable que les autres. Exemple : cymène, camomillène, valérène, etc.

Les carbures d'hydrogène naturels, en présence de l'oxygène et de la vapeur d'eau contenue dans l'atmosphère, peuvent fixer l'un ou l'autre de ces éléments, ou tous deux à la fois, et produire, soit des résines, soit de véritables hydrates. Ainsi, la plupart des huiles de la famille des Labiées présentent une composition telle, qu'on peut les considérer comme formées de l'union du carbure

$$C^{20}H^{16}$$

avec des quantités variables d'eau. Les essences d'absinthe, de cajeput, etc., offrent même une composition telle, qu'on peut les représenter par la formule

$$C^{20}H^{16}, 2HO.$$

Ces composés, qu'on a cru pouvoir assimiler jusqu'à un certain point aux alcools, se détruisent lorsqu'on les distille sur l'acide phosphorique anhydre, ce dernier fixant les 2 molécules d'eau tandis que le carbure $C^{20}H^{16}$ devient libre.

La formation des résines est elle-même liée, sans doute, d'une manière simple à l'existence de ces carbures d'hydrogène, qui les accompagnent toujours en proportions plus ou moins fortes; ici se présente néanmoins une difficulté sérieuse sur la dérivation de ces produits. D'après M. Henri Rose, la colophane, ou, pour mieux

dire, les acides pinique et sylvique qu'elle renferme, résulteraient d'une simple oxydation des carbures d'hydrogène contenus dans la térébenthine, tandis qu'en partant des analyses de MM. Dumas, Laurent, Blanchet et Sell, le carbone et l'hydrogène ne se retrouveraient plus dans ces résines dans le même rapport que dans l'huile de térébenthine. Les analyses de ces chimistes semblent indiquer, en effet, qu'il y a eu perte d'hydrogène et substitution d'oxygène.

Tant que la quantité d'oxygène fixée est proportionnelle à la quantité d'hydrogène enlevée, la résine est parfaitement neutre; c'est ce qu'on observe dans les produits désignés sous le nom de *sous-résines*. S'il y a fixation d'un excès d'oxygène, la résine qui prend naissance jouit, au contraire, de propriétés acides.

Quel que soit le mode de dérivation qu'on admette, et, pour ma part, je suis disposé à adopter le dernier, il n'en demeure pas moins à peu près constant que le carbure d'hydrogène est le point de départ de la formation de ces différents produits.

En voyant les carbures d'hydrogène naturels fournir, sous l'influence des réactifs qui déterminent soit une fixation d'eau, soit une fixation d'oxygène, des composés qui présentent la plus exacte ressemblance soit avec certaines huiles volatiles oxygénées naturelles, soit avec les résines, il paraît, en effet, assez rationnel de penser que les carbures d'hydrogène sont les premiers produits élaborés par le végétal, et que les composés oxygénés de nature semblable qui les accompagnent sont le résultat d'une action secondaire.

Le carbure d'hydrogène

$$C^{20}H^{16}$$

peut donc être considéré comme le centre d'une foule de composés qui en dérivent, soit en se constituant moléculairement d'une manière différente, soit en s'oxygénant ou fixant les éléments de l'eau.

Ainsi, pour n'en citer qu'un exemple, le *bornéène*

$$C^{20}H^{16} = 4 \text{ vol. vap.},$$

placé dans des circonstances convenables, fixe 2 molécules d'eau et produit le *bornéol*

$$C^{20}H^{16}, H^2O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Celui-ci, distillé sur des substances déshydratantes, peut restituer l'eau qu'il retient en combinaison, en laissant dégager le bornéène intact.

Ce même bornéol, soumis à des influences oxydantes, perd de l'hydrogène, qui se brûle sans remplacement, et donne naissance au camphre des Laurinées. J'ai tout lieu de croire que dans ce cas l'action se porte sur le carbure d'hydrogène $C^{20}H^{16}$ qui, perdant H^2, devient alors $C^{20}H^{14}$ (camphogène, cymène). Ce dernier, restant uni aux 2 molécules d'eau formées, constituerait le camphre ordinaire; et ce qui prouve évidemment qu'il doit en être ainsi, c'est que ce dernier, à son tour, traité par l'acide phosphorique anhydre, lui cède les 2 molécules d'eau qu'avait fixées le bornéène, en laissant dégager le carbure $C^{20}H^{16}$.

Le camphre

$$C^{20}H^{16}O^2$$

ne saurait donc être considéré comme un oxyde du radical

$$C^{20}H^{16},$$

et, en effet, on n'a pu jusqu'à présént produire cette combinaison par oxydation directe; tout porte à croire, au contraire, que c'est un carbure d'hydrogène hydraté.

Les carbures d'hydrogène compris dans la formule

$$C^{20}H^{16}$$

ne sont pas les seuls que la nature nous présente. Il en existe un second

$$C^{20}H^{14},$$

qui ne diffère du précédent que par 2 molécules d'hydrogène, et qu'on peut considérer à son tour comme un chef de famille.

Celui-ci, en gagnant H^2O^2, donne le camphre des Laurinées; en perdant H^4 et gagnant O^2, il produirait

$$C^{20}H^{12}O^2,$$

substance neutre comme le carbure d'hydrogène dont elle dérive, qui représente la composition des essences d'anis, de badiane, de fenouil, d'estragon, de cumin, etc., qui sont identiques au point de vue analytique, mais dont la constitution moléculaire est entièrement différente.

Ainsi, tandis que le produit oxygéné des essences d'anis, de badiane et de fenouil doux est solide, cristallisable et fusible à + 18 degrés seulement, le principe oxygéné des essences de fenouil amer et d'estragon est encore liquide à — 12 degrés. Néanmoins ces deux produits, quoique présentant des différences dans les propriétés physiques, donnent les mêmes résultats sous l'influence des réactifs:

L'essence de cumin, liquide comme celle de fenouil amer et d'estragon, se comporte d'une manière toute différente. Ainsi, tandis que les essences d'anis et de fenouil peuvent être distillées sur de l'hydrate de potasse chauffé à 250 degrés, sans éprouver la plus légère altération, l'essence de cumin, au contraire, placée dans les mêmes circonstances, décompose l'eau de l'hydrate alcalin, en fixe l'oxygène et se transforme en un acide qui présente avec l'essence une relation fort simple. En effet, on a

Essence de cumin........... $C^{20}H^{12}O^{2}$.
Acide cuminique............ $C^{20}H^{12}O^{4}$.

L'acide nitrique étendu, bouilli avec l'essence de cumin, la transforme pareillement en acide cuminique, en lui fournissant de l'oxygène. Avec les essences d'anis, de badiane, de fenouil, d'estragon, les choses se passent tout autrement: tandis que dans le cas précédent 2 molécules d'oxygène s'ajoutent au type

$$C^{20}H^{12}O^{2},$$

ici la molécule est altérée dans son essence; elle se dédouble en

$$C^{4}H^{4} + C^{16}H^{8}O^{2},$$

$C^{4}H^{4}$ se brûle en donnant de l'acide carbonique et de l'acide oxalique; $C^{16}H^{8}$ fixe d'abord 2 molécules d'oxygène en produisant un liquide huileux, pesant, analogue à l'hydrure de salicyle et à l'essence d'amandes amères, puis ce dernier absorbe plus tard, à son tour, 2 nouvelles molécules d'oxygène en donnant un produit solide cristallisable, l'acide anisique.

On a donc les trois produits successifs

$$C^{16}H^{8}O^{2},$$
$$C^{16}H^{8}O^{4},$$
$$C^{16}H^{8}O^{6},$$

qui nous offrent des phénomènes d'oxydation analogues à ceux que nous présentent les corps de la nature minérale.

Si, en même temps que le carbure d'hydrogène $C^{20}H^{14}$ perd H^{2} et gagne O^{2}, il fixe en outre de l'oxygène, alors le produit présente les caractères qui distinguent les acides.

C'est ainsi que l'essence de girofle, qu'on peut considérer comme dérivant, de même que les produits précédents, du carbure $C^{20}H^{14}$, présente tous les caractères d'un véritable acide.

Les essences de cumin et de girofle proviennent toutes deux des semences de plantes qui appartiennent à la même famille, celles des Ombellifères; elles ne diffèrent l'une de l'autre que par 2 molécules d'oxygène. En effet, on a

Essence de cumin........................	$C^{20}H^{12}O^{2}$,
Essence de girofle (acide cariophyllique)......	$C^{20}H^{12}O^{4}$.

La première peut, ainsi que nous l'avons vu plus haut, fixer 2 molécules d'oxygène sous l'influence de l'acide nitrique faible, de l'acide chromique, de l'hydrate de potasse, et fournit une substance cristalline acide, isomérique avec l'*acide cariophyllique*, présentant, en outre, la même capacité de saturation que ce dernier, mais qui en diffère essentiellement par les caractères physiques et chimiques. Ce qui sert surtout à différencier ces deux produits, c'est la résistance que présente l'acide cuminique aux agents d'oxydation, tandis que l'acide cariophyllique se dédouble avec une extrême facilité sous les mêmes influences, pour se résoudre en des composés très-simples; c'est ainsi que l'acide nitrique, même étendu, réagit avec violence sur ce produit, en fournissant une abondante cristallisation d'acide oxalique.

L'isomérie, cette propriété si curieuse, et qui nous est entièrement inconnue dans son essence, se rencontre à chaque pas dans les huiles volatiles; l'examen comparatif des propriétés physiques de ces sortes de produits nous conduira, sans doute, à des résultats importants, mais qu'il serait difficile de prévoir, aucune recherche n'ayant été jusqu'à présent entreprise dans cette voie.

Les groupements $C^{18}H^{8}O^{2}$ et $C^{14}H^{6}O^{2}$, qui constituent les types de séries cinnamique et benzoïque, dérivent peut-être aussi d'hydrogènes carbonés ayant pour composition $C^{18}H^{10}$ et $C^{14}H^{8}$. Peut-être encore dérivent-ils d'hydrogènes carbonés polymériques

$C^{12}H^6$ et $C^{16}H^8$ unis à 1 équivalent d'oxyde de carbone; mais ce sont là de pures spéculations qui ne doivent pas nous arrêter plus longtemps.

§ 1240. L'expérience nous apprend qu'à mesure que l'oxygène s'accumule dans un composé, le point d'ébullition s'élève et la stabilité diminue; ainsi le carbure d'hydrogène $C^{20}H^{14}$ bout à 165 degrés; les essences de cumin et d'anis, qui n'en diffèrent que par la substitution de 2 molécules d'oxygène à 2 molécules d'hydrogène, n'entrent en ébullition qu'à une température de 225 à 228 degrés. L'essence de girofle, qui renferme 2 molécules d'oxygène de plus que ces derniers, bout à une température encore plus élevée, vers 255 à 260 degrés. Lorsqu'au lieu d'une substitution d'oxygène, il y a fixation d'eau, le point d'ébullition s'élève encore, mais moins que dans le cas précédent; ainsi, tandis que les corps du groupe

$$C^{20}H^{12}O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

bouillent à une température de 225 à 228 degrés, le camphre, qu'on peut considérer, par quelques-unes de ses réactions, comme appartenant à la même famille, et qui serait alors représenté par la formule

$$C^{20}H^{14}, H^2O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

bout à 204 degrés.

Lorsqu'on soumet une huile volatile à la distillation, on voit le point d'ébullition de cette dernière varier d'une manière très-notable; ce qui s'explique facilement, le produit naturel étant presque toujours un mélange en proportions variables de diverses substances inégalement volatiles. Mais, lorsque les divers principes qui constituent une huile essentielle ont été isolés, on trouve encore que ceux-ci présentent des variations souvent assez notables dans leur point d'ébullition; celui-ci s'élève graduellement, et l'on obtient presque toujours un résidu foncé visqueux, plus ou moins abondant. Lorsqu'on opère cette distillation dans un courant d'hydrogène ou d'acide carbonique, on n'observe plus d'aussi grandes variations dans le point d'ébullition; l'essence se colore à peine, et le résidu devient presque insignifiant. L'air intervient donc dans ces sortes de distillations, en fournissant de l'oxygène qui modifie la matière huileuse. Néanmoins il n'en est point toujours ainsi, et lorsqu'on analyse l'huile qui a distillé à diverses températures, on

lui trouve souvent une composition identique, ce qui semblerait indiquer que la chaleur produit, dans ces sortes de composés, des transformations polymériques.

Le genre hydrocarbure, que nous venons d'examiner d'une manière sommaire, est sans contredit l'un des plus importants de la grande famille des huiles essentielles, en ce que, d'une part, la nature nous le présente en grande abondance, et parce qu'en outre il est accompagné de produits qui présentent toujours avec les composés qui le constituent des relations fort simples, et qui doivent en dériver, soit par substitution, soit par fixation d'eau, ou bien encore par la perte d'un certain nombre d'équivalents de carbone et d'hydrogène. On n'a pu jusqu'à présent démontrer bien nettement la dérivation de ces produits, sauf dans quelques cas très-rares (Exemple : hydrures de cinnamyle et de benzoïle); mais il faut avouer que les investigations ont été fort peu dirigées de ce côté.

Nous allons passer maintenant en revue quelques huiles essentielles appartenant aux groupes suivants, en les étudiant d'une manière sommaire.

CAMPHRE.

§ 1241. On retire de certains *Laurus*, et notamment du *Laurus camphora*, qui croît en abondance au Japon, une huile essentielle concrète, douée d'une odeur toute spéciale, à laquelle on donne le nom de *camphre*. Il suffit, pour l'en extraire, de débiter le bois en petits fragments qu'on introduit avec de l'eau dans une cucurbite surmontée d'un chapiteau garni de paille de riz. En soumettant ce liquide à la distillation, les vapeurs d'eau entraînent avec elles le camphre, qui vient s'attacher aux cordes qui sont tendues dans l'intérieur; on obtient de la sorte le camphre brut. Pour le purifier, on l'introduit dans de grandes fioles de verre à fond plat, analogues à celles dont on fait usage pour la sublimation du sel ammoniac. Sous l'influence d'une faible élévation de température, le camphre se réduit en vapeurs, qui viennent se condenser contre les parois froides de la fiole, sur lesquelles elles se moulent de manière à prendre la forme de pains hémisphériques, sous laquelle on le rencontre dans le commerce.

Bien que doué d'une faible tension, le camphre répand une odeur

très-forte à la température ordinaire; lorsqu'on le conserve en vases clos, la portion de la matière qui se trouve en contact avec les parois fortement éclairées se volatilise et vient se condenser sur les parties qui se trouvent dans l'ombre sous la forme de cristaux brillants, doués d'une très-grande netteté.

Le camphre fond à 175 degrés et bout vers 205. Sa densité est de 0,986. La densité de sa vapeur est égale à 5,32. C'est un corps doué d'une assez grande élasticité, ce qui rend sa pulvérisation difficile. Pour le réduire en poudre, il est nécessaire de l'humecter d'un peu d'alcool. A peine soluble dans l'eau, le camphre se dissout en proportion considérable dans l'alcool, l'esprit-de-bois, l'acide acétique, l'éther ordinaire et les éthers composés. Il s'enflamme par l'approche d'un corps en ignition et brûle avec une flamme blanche fuligineuse.

En dirigeant des vapeurs de camphre sur de la tournure de fer chauffée au rouge, on obtient divers produits, au nombre desquels figure le benzène.

Le chlore et le brome l'attaquent difficilement. Le perchlorure de phosphore l'attaque à l'aide de la chaleur et donne des produits qui ne sont pas parfaitement bien connus.

Le camphre absorbe le gaz chlorhydrique et se transforme en un liquide incolore, qui résulte de l'union d'équivalents égaux de ces deux corps. L'eau détruit facilement cette combinaison et met le camphre en liberté.

Les dissolutions alcalines, même concentrées, n'exercent aucune action sur le camphre, soit à froid, soit à chaud. Fait-on passer sa vapeur sur de la chaux potassée, chauffée à 400 degrés, le camphre fixe 2 équivalents d'eau et se transforme en un acide qui s'unit à la base alcaline; on donne à cet acide le nom d'*acide campholique*. Sa production s'explique au moyen de l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{20}H^{16}O^{2}}_{\text{Camphre.}} + 2HO = \underbrace{C^{20}H^{18}O^{4}}_{\text{Ac. campholiq.}}$$

Lorsqu'on fait digérer du camphre avec deux ou trois fois son poids d'acide sulfurique, au maximum de concentration à la température de 100 degrés pendant plusieurs heures, et qu'au bout de ce temps on verse de l'eau sur le mélange, il vient nager à la surface de la

liqueur acide une huile neutre qui possède la même composition et le même état de condensation que le camphre.

L'acide azotique dissout le camphre à froid et l'abandonne lorsqu'on l'étend d'eau ; à la température de l'ébullition, il l'attaque, des vapeurs rutilantes se dégagent, et si l'on a prolongé suffisamment l'action on obtient une masse cristalline acide, à laquelle on donne le nom d'*acide camphorique*.

Pour séparer ce produit de la portion de camphre qui n'a pas subi d'altération, on le dissout dans le carbonate de potasse, on filtre la liqueur qu'on décompose ensuite par l'acide azotique, on achève enfin sa purification par des cristallisations dans l'alcool.

La formation de l'acide camphorique s'explique par une oxydation du camphre ; en effet, on a

$$C^{20}H^{16}O^{2} + 6O = C^{20}H^{16}O^{8} = C^{20}H^{14}O^{6}, 2HO.$$

L'acide camphorique est un acide bibasique. Par sa réaction sur l'alcool, il donne naissance à deux produits : l'un acide, auquel on donne le nom d'*acide camphovinique ;* l'autre neutre, connu sous le nom d'*éther camphorique*. Ces deux produits peuvent être représentés par les deux formules suivantes :

Acide camphovinique.... $C^{20}H^{14}H^{6}, C^{4}H^{5}O, HO,$
Éther camphorique...... $C^{20}H^{14}O^{6}, 2C^{4}H^{5}O.$

Soumis à l'action de la chaleur, l'acide camphorique perd son eau de combinaison et se change en acide camphorique anhydre.

La composition du camphre est exprimée par la formule

$$C^{20}H^{16}O^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

§ 1242. Il exsude du *Dryabanalops camphora* un liquide visqueux, renfermant une substance cristallisable, qui jouit de propriétés analogues à celles du camphre. Ce produit, qui nous arrive de Bornéo et de Sumatra sous la forme de petits fragments cristallins et transparents, peut être facilement purifié par la sublimation.

La composition de ce produit est représentée par la formule

$$C^{20}H^{18}O^{2}.$$

On voit que ce corps ne diffère du camphre que par 2 équivalents d'hydrogène en plus. On peut le transformer en camphre

ordinaire sous des influences oxydantes, et notamment sous celle de l'acide azotique, cet oxygène brûlant les 2 équivalents d'oxygène en plus. Distillé sur de l'acide phosphorique anhydre, le camphre de Bornéo perd 2 équivalents d'eau et se transforme en un carbure d'hydrogène,

$$C^{20}H^{16},$$

isomère de l'essence de térébenthine; ce même carbure d'hydrogène, qu'on désigne sous le nom de *bornéène,* se rencontre dans le produit brut. Le camphre de Bornéo, de même que le camphre des Laurinées, se transforme en acide camphorique, par une ébullition suffisamment prolongée avec l'acide azotique du commerce.

§ 1243. Plusieurs huiles volatiles de la famille des Labiées laissent déposer, soit spontanément, soit par refroidissement, un stéaroptène qui jouit de toutes les propriétés chimiques du camphre et qui n'en diffère que par l'action qu'il exerce sur la lumière polarisée.

Plusieurs plantes fournissent, lorsqu'on les distille avec de l'eau, des huiles volatiles concrètes qui présentent les analogies les plus manifestes avec le camphre.

ESSENCE DE MENTHE.

§ 1244. Lorsqu'on soumet à l'action du froid l'essence de menthe poivrée d'Amérique, celle-ci laisse déposer un stéaroptène qu'on purifie par expression entre des doubles de papier buvard. Ses cristaux sont incolores, affectent la forme de prismes, fondent à 25 degrés et se volatilisent sans décomposition à la température de 208 degrés.

La densité de sa vapeur est égale de 5,82. Ces cristaux, qui sont insolubles dans l'eau, se dissolvent facilement dans l'alcool, l'esprit-de-bois, l'éther et le sulfure de carbure.

L'essence de menthe concrète absorbe beaucoup de gaz chlorhydrique, et se transforme en un liquide épais que l'eau décompose en mettant en liberté l'essence inaltérée. L'acide azotique l'attaque en produisant un acide dont la composition n'est pas connue.

Distillée sur de l'acide phosphorique anhydre, l'essence de menthe se dédouble en eau et en un carbure d'hydrogène, auquel on

donne le nom de *menthène*. La formation de ce produit s'explique facilement au moyen de l'équation

$$C^{20}H^{20}O^{2} = 2HO + C^{20}H^{18}.$$

Le perchlorure de phosphore attaque vivement l'essence de menthe concrète, il distille un liquide huileux, de couleur ambrée, qu'on purifie par une nouvelle distillation sur du perchlorure de phosphore, par des lavages à l'eau et une rectification sur du chlorure de calcium.

La formation de ce produit, qu'on désigne sous le nom de *chloromenthène*, s'explique au moyen de l'équation

$$C^{20}H^{20}O^{2} + PhCl^{5} = PhCl^{3}O^{2} + ClH + C^{20}H^{19}Cl.$$

La composition de l'essence de menthe concrète est représentée par la formule

$$C^{20}H^{20}O^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

§ 1245. Le menthène obtenu par l'action réciproque de l'essence et de l'acide phosphorique anhydre est une huile très-limpide, incolore, brûlant avec une flamme vive et légèrement fuligineuse, bouillant à 163 degrés. J'ai retrouvé ce produit dans les huiles qui se forment dans la distillation de la tourbe et des schistes, accompagné d'autres carbures d'hydrogène homologues qui appartiennent à la série de l'acryle

$$C^{12}H^{10} = 4 \text{ vol. vap.}$$

et qui sont probablement des homologues de ce composé.

ESSENCE DE CÈDRE.

§ 1246. L'essence de cèdre brute renferme une huile et une matière cristallisable, volatiles toutes deux, qu'on peut séparer par la distillation.

La matière solide, purifiée par l'expression et la cristallisation dans l'alcool, affecte la forme d'aiguilles d'un éclat brillant et soyeux. Son odeur aromatique rappelle celle du bois de cèdre; sa saveur est brûlante. Elle fond à 74 degrés, se dissout en très-faible proportion dans l'eau, et en quantité considérable dans l'alcool.

L'analyse et la densité de vapeur de cette substance conduisent à la formule

$$C^{32} H^{26} O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Le liquide est un carbure d'hydrogène désigné sous le nom de *cédrène*, dont la composition, exprimée par la formule

$$C^{32} H^{24} = 4 \text{ vol. vap.},$$

nous démontre qu'il ne diffère de la partie cristallisée que nous appelons *cédrol* que par 2 équivalents d'eau.

ESSENCE DE THYM. — HYDRATE DE THYMILE. — THYMOL.

§ 1247. Cette substance constitue la partie oxygénée de l'essence de thym dans laquelle elle accompagne un carbure d'hydrogène, isomère de l'essence de térébenthine, auquel on donne le nom de *thymène*.

L'*hydrate de thymyle*, dont on doit une étude complète à M. Lallemand, entre pour environ moitié dans la composition de l'essence de thym, au sein de laquelle il se dépose quelquefois sous la forme de prismes rhomboïdaux obliques. Il possède une odeur de thym plus douce et plus suave que l'essence brute; sa saveur, piquante, a quelque chose de poivré. Il fond à 44 degrés et bout à 230. Il est très-soluble dans l'alcool et l'éther; l'eau n'en dissout que de faibles proportions.

L'hydrate de thymyle, neutre au papier réactif, se dissout néanmoins à la manière de l'hydrate de phényle, dont il est l'homologue, dans une lessive concentrée de potasse ou de soude. Il se dissout à l'aide d'une douce chaleur dans l'acide sulfurique concentré en formant un acide copulé.

La composition de l'hydrate de thymyle est exprimée par la formule

$$C^{20} H^{14} O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

Sous l'influence d'agents oxydants, tels que l'acide chromique, ou bien un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, l'hydrate de thymyle se transforme en un homologue de la quinone. Ce produit s'obtient à l'état de pureté par des cristallisations dans un mélange d'alcool et d'éther; il se présente sous la forme de lames quadrangulaires, d'un jaune orangé, très-brillantes,

d'une odeur aromatique qui rappelle celle de l'iode. Ses cristaux fondent à 48 degrés et distillent à 235.

La composition de ce produit est exprimée par la formule

$$C^{24} H^{16} O^{4}.$$

Soumis à l'action de corps réducteurs, il fixe 2 équivalents d'hydrogène et se transforme en un produit qui cristallise en petits prismes incolores, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et l'éther homologue de l'hydroquinine. Ce composé, désigné sous le nom de *thymoïlol*, est représenté par la formule

$$C^{24} H^{18} O^{4}.$$

Ces deux substances étant mélangées ensemble à poids égaux, donnent un liquide d'un rouge foncé qui, par le refroidissement, laisse déposer de beaux cristaux prismatiques d'une teinte violette par transmission, et offrant par réflexion des reflets métalliques semblables à ceux que présentent les ailes de cantharides.

L'essence de carvi paraît renfermer un corps analogue au précédent.

HUILE DE GIROFLE.

§ 1248. On obtient par la distillation des clous de girofle avec l'eau une essence douée d'une odeur caractéristique et d'une saveur caustique, qui renferme deux substances distinctes. L'une d'elles se combine directement avec les bases, forme des composés cristallins bien définis, et présente tous les caractères d'un véritable acide. La seconde est complétement neutre et possède exactement la composition des essences de térébenthine et de citron.

La séparation de ces produits s'effectue très-nettement en distillant l'huile brute avec une dissolution de potasse ou de soude caustiques. Il se condense dans le récipient de l'eau, sur laquelle nagent des gouttes oléagineuses, qui constituent l'huile indifférente. Le résidu de la distillation étant filtré, laisse déposer une masse cristalline formée d'aiguilles blanches et brillantes, dont on sépare l'huile acide par l'addition d'un acide minéral. On purifie cette dernière en la distillant dans un courant d'acide carbonique.

Ainsi purifiée, l'huile à laquelle on donne le nom d'*acide eugénique*, est un liquide incolore, oléagineux, rougissant le tournesol,

possédant une saveur âcre et brûlante et une forte odeur de girofle. Sa densité est de 1,079. Il bout à 243 degrés. Il forme avec la potasse, la soude, l'ammoniaque et la baryte, des combinaisons cristallisées.

L'analyse de ce produit conduit à la formule

$$C^{20} H^{12} O^{4},$$

ce qui en ferait un isomère de l'acide cuminique, ce composé présentant à l'égard de ce dernier une relation analogue à celle qu'on observe entre l'hydrure de salicyle et l'acide benzoïque. Mais lorsqu'on examine l'huile acide retirée de l'essence de girofle on reconnaît bientôt qu'il n'existe entre cette substance et l'acide cuminique qu'une simple relation d'isomérie, et rien de plus.

Le piment de la Jamaïque fournit à la distillation avec de l'eau une huile complexe, formée d'un carbure d'hydrogène et d'une huile acide qui présentent exactement l'un et l'autre la composition de l'huile indifférente et de l'huile acide extraite du girofle.

ESSENCE D'ANIS.

§ 1249. Cette huile, qu'on extrait des semences d'anis (*Pimpinella anisum*), se rencontre dans le commerce sous la forme d'une masse concrète, formée de lamelles cristallines, lorsque la température est inférieure à 18 degrés; au-dessus de ce terme elle affecte l'état liquide.

La purification de ce produit est d'une extrême simplicité; il suffit en effet de le presser entre des doubles de papier joseph, jusqu'à ce que ce dernier cesse d'être taché, après quoi l'essence est reprise par de l'alcool à 0,85, qui la dissout. En lui faisant subir deux ou trois cristallisations dans ce véhicule, on obtient une substance parfaitement pure, qui possède les caractères suivants :

Elle se présente sous la forme de lamelles blanches, douées de beaucoup d'éclat; sa pesanteur spécifique est presque égale à celle de l'eau; elle possède une odeur d'anis plus faible et plus suave que l'huile brute.

Elle est très-friable, surtout vers 0 degré, et à des températures inférieures; elle fond à 18 degrés, et bout régulièrement à 222 degrés, température à laquelle elle se volatilise en entier en

n'éprouvant qu'une altération insensible. Sa saveur présente une anomalie toute semblable à celle que m'ont offert les acides du groupe formique.

Exposée pendant très-longtemps au contact de l'oxygène, ou de l'air sec ou humide, cette huile n'éprouve pas d'altération tant qu'elle est à l'état solide; mais lorsqu'on la maintient à l'état liquide, elle s'altère graduellement et finit par perdre la propriété de cristalliser. En prolongeant l'expérience pendant deux années, M. Théodore de Saussure a démontré qu'elle finit par se résinifier.

Le chlore et le brome réagissent avec énergie sur cette substance, et donnent naissance à des produits qui dérivent de l'essence par substitution. Ceux que fournit le brome sont cristallisables.

L'acide nitrique, en réagissant sur l'essence d'anis concrète, fournit, suivant son degré de concentration, des produits variables par leur nature, leur composition et leurs propriétés.

Lorsqu'on emploie de l'acide nitrique fumant, ou même un acide d'une concentration supérieure à 36 degrés, il en résulte une action des plus vives; lorsqu'on élève un peu la température du mélange, il se dégage d'abondantes vapeurs rutilantes, et l'on obtient, mais pas toujours, quoiqu'en s'assujettissant à ces conditions, une substance jaune résinoïde, qui paraît dériver de l'essence d'anis par une substitution de vapeur nitreuse à l'hydrogène. Si, au lieu d'employer de l'acide nitrique concentré, comme le précédent, on fait usage d'acide à 34 ou 36 degrés, il en résulte encore une action très-vive : l'essence se transforme bientôt en une substance huileuse rougeâtre, beaucoup plus pesante que l'eau; par l'action prolongée de l'acide nitrique, toute la matière huileuse disparaît, et si à cette époque on verse de l'eau sur la liqueur acide, il se dépose bientôt des flocons jaunes abondants, qui constituent un nouvel acide azoté, dont nous parlerons tout à l'heure.

Lorsqu'on fait usage d'acide nitrique d'une densité de 23 à 24 degrés, il en résulte une action beaucoup moins vive que dans les deux cas précédents. Dans cette réaction il se forme deux produits; un liquide rougeâtre pesant, dont nous avons parlé plus haut, et un nouvel acide exempt d'azote, cristallisable en longues et belles aiguilles, volatil sans décomposition et qui se place natu-

rellement, par l'ensemble de ses caractères, à côté des acides benzoïque, cinnamique, salicylique.

Enfin, lorsqu'on emploie de l'acide nitrique encore plus faible que le précédent, l'huile rouge pesante devient le produit principal. Si on lave cette huile à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, afin de la priver de la majeure partie de l'acide nitrique qu'elle retient assez opiniâtrément, puis qu'on la soumette à une distillation ménagée, on obtient pour résidu, dans le vase distillatoire, une faible quantité d'une matière charbonneuse; le produit condensé dans le récipient contient deux substances distinctes : l'une, solide et cristallisable, présente exactement la composition de l'acide anisique dont elle possède, en outre, toutes les propriétés; l'autre, liquide, de couleur rougeâtre, pesante et assez fluide, n'en diffère que par une moindre proportion d'oxygène. La séparation de ces produits est facile à effectuer au moyen d'une lessive faible de potasse qui ne dissout que l'acide anisique à froid et laisse l'huile intacte. Cette dernière, lavée à plusieurs reprises à l'eau pure, puis soumise à deux ou trois rectifications ménagées, peut être obtenue dans un état de pureté parfaite. Par sa composition et ses propriétés, cette huile présente tous les caractères d'une aldéhyde; c'est pour cette raison que je l'ai désignée sous le nom d'*hydrure d'anisyle* ou d'*aldéhyde anisique;* son histoire est entièrement calquée sur celle de l'aldéhyde benzoïque.

Les différents produits qui se forment dans cette réaction peuvent être représentés par les formules

Hydrure d'anisyle.....	$C^{16}H^{8}O^{4}$,
Acide anisique........	$C^{16}H^{8}O^{6}$,
Acide nitranisique.....	$C^{16}H^{7}(AzO)^{4}O^{6}$.

ESSENCES SULFURÉES.

§ 1250. Lorsqu'on distille avec l'eau les bulbes de l'ail (*Allium sativum*), les graines de moutarde noire (*Sinapis nigra*), celles de cresson, le raifort, le *Cochlearia,* les fleurs de capucine, etc., on obtient des huiles volatiles, douées d'une odeur forte et désagréable, qui renferment du soufre. Ces huiles se séparent en deux groupes : les unes possédant une composition ternaire, à la manière de

l'essence d'ail et de ses analogues, contiennent simplement du carbone, de l'hydrogène et du soufre; les autres renferment, en outre, de l'azote : telles sont les essences de moutarde, de raifort, de cochléaria. Ces produits s'obtiennent, comme toutes les autres huiles essentielles, en distillant avec de l'eau les parties végétales qui les contiennent; on les purifie par une digestion sur du chlorure de calcium et par la rectification. Ces composés peuvent se reproduire artificiellement; ce sont des éthers dérivant d'un alcool particulier bien défini, que nous avons récemment découvert, M. Hofmann et moi, et que nous avons désigné sous le nom d'*alcool acrylique*. L'essence d'ail serait le monosulfure, et l'essence de moutarde le sulfocyanure de cette série. Ces produits présentent des propriétés curieuses : c'est ainsi que l'huile de moutarde fournit, lorsqu'on la mélange avec une dissolution aqueuse d'ammoniaque, une substance concrète, douée de propriétés basiques, désignée sous le nom de *thiosinnamine*, qui se transforme, sous l'influence de l'oxyde de mercure, en un alcali plus énergique, auquel on donne le nom de *sinnamine*.

La transformation de l'essence de moutarde en thiosinnamine et la conversion ultérieure de cette dernière en sinnamine peut s'exprimer au moyen des équations suivantes :

$$\underbrace{C^8H^5AzS^2}_{\text{Ess. de moutarde.}} + AzH^3 = \underbrace{C^8H^8Az^2S^2}_{\text{Thiosinnamine.}}.$$

$$\underbrace{C^8H^8Az^2S^2}_{\text{Thiosinnamine.}} + 2PbO = 2PbS + 2HO + \underbrace{C^8H^6Az^2}_{\text{Sinnamine.}}.$$

Cette même huile de moutarde se transforme, par l'ébullition avec de l'eau et de l'hydrate de protoxyde de plomb, en un composé doué de propriétés alcalines, qu'on désigne sous le nom de *sinapoline* et qui n'est autre chose que la *diacrylurée*.

RÉSINES.

§ 1251. On désigne sous ce nom des produits qu'on rencontre dans presque tous les végétaux, tantôt en proportions insignifiantes, tantôt en quantités assez notables pour qu'on puisse les exploiter avec avantage pour les besoins de l'industrie.

Deux méthodes peuvent être mises en œuvre pour extraire les

résines des végétaux qui les contiennent en proportion un peu notable. La première consiste à les retirer de ces végétaux, soit au moyen d'ouvertures accidentelles, soit à l'aide d'incisions qu'on y pratique. Il s'écoule de la sorte un mélange d'huile volatile et de résine en proportion variable. Généralement assez fluide au moment de son écoulement, ce produit s'épaissit ordinairement avec le temps, soit par suite de la volatilisation de l'huile essentielle, soit par suite de sa résinification. En tout cas, rien n'est plus simple que de séparer l'huile essentielle de la matière résineuse; il suffit pour cela de la distiller avec de l'eau dans un alambic, les vapeurs de ce liquide entraînant l'huile volatile, tandis que la résine reste pour résidu.

La deuxième méthode consiste à réduire la matière ligneuse en fragments très-minces et à l'épuiser par l'alcool bouillant. En soumettant ensuite ce mélange à la distillation, on retire l'alcool, tandis que la résine se sépare sous la forme d'une masse fondue qui se solidifie par le refroidissement.

§ **1252.** A l'état de pureté, les résines sont généralement dépourvues d'odeur et de saveur. Elles sont solides, fixes, quelquefois incolores, le plus ordinairement colorées en jaune ou en brun. Insolubles dans l'eau, elles se dissolvent facilement dans l'alcool concentré et bouillant; elles se dissolvent également avec facilité dans l'éther, les huiles grasses et volatiles. Elles se séparent rarement de leurs dissolutions à l'état de cristaux, et, dans ce cas, leurs formes ne sont jamais bien nettement déterminées.

Les résines se comportent tantôt comme des acides, et, dans ce cas, elles agissent comme des acides faibles; tantôt elles sont complétement neutres.

Soumises à l'action de la chaleur en vase clos, elles se décomposent en donnant naissance à des gaz carburés et à des produits liquides de composition variable; elles laissent, en outre, un résidu de charbon plus ou moins considérable. Chauffées à l'air libre, elles brûlent avec une flamme rougeâtre en répandant d'épaisses fumées noires. L'oxygène et l'air, lorsqu'ils sont secs, n'exercent aucune action à froid sur la plupart des résines; il en est néanmoins quelques-unes qui peuvent absorber ce gaz en se modifiant d'une manière notable : tel est le cas de la résine copal qui, après une exposition prolongée à l'air, acquiert une solu-

bilité qu'elle ne possédait pas auparavant. Le soufre et le phosphore s'unissent par la fusion avec un grand nombre de résines.

Le chlore et le brome paraissent agir sur la plupart des résines, en donnant naissance à des produits dérivés par substitution ; du reste, cette action a été peu étudiée jusqu'à présent.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid la plupart des résines sans les altérer. La dissolution possède une couleur rouge ou brune; l'addition de l'eau détermine la séparation de la résine inaltérée. Opère-t-on à chaud, la résine se décompose, des acides sulfureux et carbonique se dégagent et l'on obtient une substance astringente possédant des propriétés analogues à celles du tannin et à laquelle, pour cette raison, M. Hatchett donna le nom de *tannin artificiel.*

L'acide azotique attaque un grand nombre de résines, surtout à l'aide de l'ébullition; des vapeurs rutilantes se dégagent, et l'on obtient des produits azotés de nature résineuse qui se dissolvent dans les alcalis : dans quelques cas, il se produit de l'acide oxalique.

Les acides acétique et chlorhydrique concentrés dissolvent les résines à faible proportion. Une addition d'eau rend ces solutions laiteuses en raison de la précipitation de la résine qui se trouve très-divisée.

La plupart des résines se dissolvent dans une dissolution de potasse ou de soude ; l'évaporation sépare des produits d'apparence gommeuse qui se redissolvent dans l'eau, surtout à l'aide de la chaleur.

Les résines brutes sont, en général, des mélanges de plusieurs principes immédiats doués de propriétés spéciales et d'huiles volatiles. On sépare facilement ces dernières à l'aide d'une distillation avec l'eau.

Les résines sont quelquefois accompagnées par des produits de nature gommeuse, tels que l'euphorbe, la gomme-gutte, etc.; on les désigne alors sous le nom de *gommes-résines.*

On donne le nom de *baumes* aux produits résineux qui renferment en outre des acides benzoïque ou cinnamique.

Comme il existe le plus communément des relations de composition assez simples entre les matières résineuses et les huiles volatiles qui les accompagnent, plusieurs chimistes ont été conduits à admettre que les résines dérivaient de ces dernières par

oxydation. D'autres pensent que l'huile essentielle perdrait une certaine portion d'hydrogène qui passerait à l'état d'eau et fixerait, en outre, une proportion d'oxygène plus considérable que celle qui équivaudrait à l'hydrogène enlevé. Jusqu'à présent cette question n'a pas reçu de solution bien satisfaisante.

VERNIS.

§ 1253. Les résines sont employées à la fabrication des vernis : ceux-ci ne sont autre chose, en effet, que des dissolutions de principes résineux dans certains excipients qui, étendus en couches minces sur les corps solides, communiquent à leur surface un éclat vitreux.

Les liquides employés pour la préparation des vernis sont l'alcool, les huiles volatiles et les huiles grasses. De là trois sortes de vernis désignés sous les noms de *vernis à l'alcool*, de *vernis à l'essence* et de *vernis gras*. Les premiers sont très-siccatifs : ce sont, en général, les moins solides; les derniers sont glutineux, longs à sécher : mais, en revanche, ce sont les plus résistants, lorsqu'ils ont atteint le degré de dessiccation convenable

Les vernis doivent, pour être de bonne qualité, posséder les vertus suivantes :

1°. Après la dessiccation, ils doivent rester brillants.

2°. Ils doivent adhérer de la manière la plus intime à la surface des corps sur lesquels on les applique et, par suite, ne pas s'écailler.

3°. Ils doivent conserver ces qualités pendant de longues années sans se colorer, ni perdre de leur éclat.

4°. Leur dessiccation doit être aussi prompte que possible, sans que la dureté de la pellicule résineuse en soit diminuée.

La plupart des résines peuvent être employées directement à la préparation des vernis; il en est quelques-unes néanmoins qui doivent être soumises à des opérations préliminaires destinées à augmenter leur solubilité; tel est le cas de la résine laque et de la résine copal. Nous n'entrerons, à l'égard des vernis, dans aucun détail qui nous entraînerait trop loin; d'ailleurs on reviendra sur cette question dans le cours de Chimie appliquée.

CINQUANTE-HUITIÈME LEÇON.

CARBURES D'HYDROGÈNE.

Quelques mots sur les carbures d'hydrogène homologues du gaz oléfiant. = Examen des différents carbures d'hydrogène retirés de l'huile du goudron de houille. = Benzène. — Hydrate de phényle. — Toluène. — Xylène. — Cumène. — Cymène. — Principaux dérivés de ces différents carbures d'hydrogène. = Naphtalène. — Cinnamène. = Radicaux des différents alcools. — Méthodes de M. Franckland et de M. Kolbe pour isoler ces différents produits. — Combinaisons sulfuriques renfermant le gaz des marais et ses différents homologues. — Carbures d'hydrogène considérés comme les pivots des différents alcools.

CARBURES D'HYDROGENE.

§ 1254. Dans la première partie de ces leçons, je vous ai annoncé que le carbone formait avec l'hydrogène des combinaisons définies très-variées, et je vous ai fait connaître deux méthodes générales qui permettent de réaliser la formation d'un grand nombre de ces produits. Dans la leçon d'aujourd'hui nous allons examiner d'une manière détaillée quelques-uns de ces composés en nous attachant aux plus importants et faisant ressortir les curieux exemples soit d'isomérie, soit d'homologie qu'ils présentent entre eux.

Déjà je vous ai fait observer que le carbone et l'hydrogène formaient, en s'unissant équivalent à équivalent, une série fort étendue de composés dont le premier terme

$$C^2H^2,$$

désigné sous le nom de *métylène*, n'a pu être obtenu jusqu'à présent à l'état de pureté. Les divers composés de ce groupe peuvent s'obtenir par l'action de corps avides d'eau, tels que les acides sulfurique et phosphorique, sur l'alcool et ses homologues, et, chose fort remarquable et qui résulte des recherches récentes de

M. Berthelot, ces mêmes carbures d'hydrogène, agités pendant un certain temps avec de l'acide sulfurique, peuvent reproduire les alcools d'où ils dérivent. C'est ainsi qu'à l'aide du gaz oléfiant et du propylène, il a pu reproduire les alcools vinique et propylique.

Nous ne reviendrons pas sur ces composés dont le plus important

$$C^4 H^4$$

a été décrit d'une manière détaillée dans la première partie de ce Cours; nous nous contenterons d'insérer dans le tableau suivant les noms de ces composés en mettant en regard leur équivalent, l'état qu'ils affectent à la température et à la pression ordinaires, et leur point d'ébullition lorsqu'ils sont liquides ou solides.

Nom de la substance.	Equivalent.	Point d'ébullition.
Méthylène..........	?	?
Gaz oléfiant........	$C^4 H^4$	gazeux,
Propylène..........	$C^6 H^6$	gazeux,
Butylène...........	$C^8 H^8$	condensable à quelques degrés au-dessous de zéro.
Amylène............	$C^{10} H^{10}$	liquide + 35°,
Oléène.............	$C^{12} H^{12}$	» + 55°,
Œnantylène........	$C^{14} H^{14}$	» ?
Caprylène..........	$C^{16} H^{16}$	» 125°,
Elaène.............	$C^{18} H^{18}$	» 140°,
Paramilène.........	$C^{20} H^{20}$	» 160°,
Cétène.............	$C^{32} H^{32}$	» 260°,
Cérotène...........	$C^{54} H^{54}$	solide ?
Mélissène..........	$C^{60} H^{60}$	» ?

§ 1253. La nature nous fournit un grand nombre de carbures d'hydrogène dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{10} H^8.$$

Ces composés, qu'on rencontre dans les différentes parties d'un grand nombre de végétaux, présentent non-seulement la même composition en centièmes, mais encore la même densité sous forme gazeuse; nous ne reviendrons pas sur leur histoire que nous avons tracée d'une manière assez complète dans la leçon précé-

dente. Il en est de même du carbure d'hydrogène

$$C^{20}H^{14}.$$

Nous nous occuperons plus particulièrement dans cette séance des carbures d'hydrogène homologues qu'on rencontre dans l'huile volatile provenant de la distillation du goudron de houille, produits qu'on emploie d'une manière avantageuse depuis quelques années dans l'éclairage en les brûlant à l'aide d'appareils convenablement disposés. Le plus important de ces composés est le benzène, c'est celui sur lequel nous concentrerons de préférence notre attention ; nous indiquerons ensuite d'une manière sommaire les analogies que présentent avec ce composé ses différents homologues.

BENZINE OU BENZÈNE.

§ 1256. Lorsqu'on fait passer des vapeurs d'acide benzoïque cristallisé sur de la chaux vive ou sur de la limaille de fer portée au rouge sombre, cet acide se dédouble en acide carbonique et en une huile incolore parfaitement limpide, entièrement formée de carbone et d'hydrogène, à laquelle on a donné, pour rappeler son origine, le nom de *benzine* ou de *benzène*.

Ce benzène, dont le mode de génération est simple et peut s'exprimer au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Ac. benzoïque.}} = 2CO^{2} + \underbrace{C^{12}H^{6}}_{\text{Benzène.}},$$

paraît se former dans une foule de circonstances ; c'est ainsi qu'on le voit se produire dans la décomposition des matières grasses par la chaleur, dans la distillation de la houille, dans la décomposition des vapeurs d'alcool et d'acide acétique à la température du rouge sombre.

La décomposition de l'acide benzoïque fournit le moyen le plus commode d'obtenir de la benzine parfaitement pure. A cet effet, on introduit un mélange intime de 1 partie d'acide benzoïque et de 3 parties de chaux éteinte dans une cornue de verre qu'on chauffe au rouge sombre, il se dégage bientôt des vapeurs incolores qu'on peut condenser dans un récipient refroidi. On agite le produit de la distillation avec un peu de potasse, afin de dissoudre

une petite quantité d'acide benzoïque qui pourrait se trouver entraînée. On dessèche ensuite le produit sur du chlorure de calcium, puis on le rectifie au bain-marie.

On peut également retirer une grande quantité de benzène de l'huile de goudron de houille, en distillant ce liquide au bain-marie et mettant à part les portions qui bouillent entre 80 et 90 degrés. En redistillant ce produit, on sépare une grande quantité d'un liquide bouillant entre 82 ou 86 degrés, d'où l'on peut retirer une quantité considérable de benzène en le plaçant dans un mélange réfrigérant et le soumettant ensuite à l'action de la presse.

§ 1257. A l'état de pureté le benzène est une huile incolore, très-mobile et d'une odeur suave; sa densité est de 0,85 à 15 degrés; la densité de sa vapeur est de 2,77; il bout vers 82 degrés. Soumis à l'action du froid, il se prend en une masse cristalline qui ressemble au camphre.

A peine soluble dans l'eau, le benzène se dissout en forte proportion dans l'esprit-de-bois, l'alcool et l'éther. Il dissout le soufre, le phosphore et l'iode, surtout à l'aide de la chaleur, et les abandonne à l'état de cristaux par le refroidissement et l'évaporation. Il dissout en abondance les huiles grasses et volatiles, les résines, les corps gras et le caoutchouc.

Cette huile est très-inflammable et brûle avec une flamme blanche fuligineuse.

Le chlore et le brome agissent rapidement sur le benzène, surtout sous l'influence de la lumière solaire, en donnant naissance à des produits cristallisés.

La composition de ces produits est exprimée par les formules

$$C^{12}H^{6}Cl^{6},$$
$$C^{12}H^{6}Br^{6}.$$

Traités par une dissolution alcoolique de potasse caustique, ils se dédoublent sous l'influence de la chaleur en chlorure ou bromure de potassium et en de nouveaux produits chlorés ou bromés. Ces transformations s'expliquent au moyen des équations

$$C^{12}H^{6}Cl^{6} + 3(KO, HO) = 3KCl + 6HO + C^{12}H^{3}Cl^{3},$$
$$C^{12}H^{6}Br^{6} + 3(KO, HO) = 3KBr + 6HO + C^{12}H^{3}Br^{3}.$$

L'acide sulfurique concentré dissout le benzène et produit un

acide copulé susceptible de former avec les bases des sels définis et cristallisables. L'acide sulfurique fumant donne naissance au même produit ; il se forme en même temps un corps neutre auquel on donne le nom de *sulfobenzide*.

Ces composés sont représentés par les formules

Acide sulfobenzidique....... $C^{12}H^{6}, S^{2}O^{6}$,
Sulfobenzide............... $C^{24}H^{10}, S^{2}O^{4}$.

L'acide azotique fumant convertit le benzène en un liquide pesant, bouillant à 213 degrés, doué d'une odeur aromatique qui rappelle celle des amandes amères, auquel on donne le nom de *nitrobenzine*. Ce produit est employé dans le commerce de la parfumerie sous le nom d'*essence de mirbane*, pour remplacer l'essence d'amandes amères. Une ébullition prolongée du benzène avec l'acide nitrique fumant donne naissance à des cristaux qu'on désigne sous le nom de *binitrobenzine*. On obtient très-facilement ce dernier en laissant tomber goutte à goutte du benzène dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant, puis chauffant pendant quelques minutes. En étendant d'eau la liqueur acide, il se sépare des flocons qu'on purifie par des lavages et la cristallisation dans l'alcool.

La formation de ces deux produits peut s'expliquer au moyen des deux équations

$$C^{12}H^{6} + AzO^{5}, HO = 2HO + C^{12}H^{5}(AzO^{4}),$$
$$C^{12}H^{6} + 2AzO^{5}, HO = 4HO + C^{12}H^{4}(AzO^{4})^{2}.$$

Ces composés nitrés étant traités par une dissolution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque, se transforment en aniline et en nitraniline. Ces réactions sont souvent mises à profit pour reconnaître de petites quantités de benzène.

La nitrobenzine étant mêlée avec une dissolution alcoolique de potasse, le liquide s'échauffe fortement et prend une teinte brunâtre. Par le refroidissement il se dépose des cristaux bruns ; le liquide surnageant étant soumis à la distillation, se sépare bientôt en deux couches : la supérieure, huileuse, de couleur brune, se concrète en une masse formée d'aiguilles ; la couche inférieure est une dissolution de potasse caustique, de carbonate de potasse et d'un autre sel de cette base dans l'eau de l'alcool.

Les cristaux précédents étant purifiés par la dissolution dans l'alcool et la cristallisation, se présentent sous la forme d'aiguilles jaunes, brillantes, fusibles à 36 degrés. Ce produit est désigné sous le nom d'*azoxybenzide;* sa composition est représentée par la formule

$$C^{24}\,H^{10}\,Az^{2}\,O^{2}.$$

Il cristallise en aiguilles quadrilatères jaune de soufre, brillantes, qui atteignent quelquefois une longueur de 1 pouce. Il est dur, inodore et insipide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et surtout dans l'éther.

Il fond à 36 degrés et se prend, par le refroidissement, en une masse radiée.

En soumettant ce corps à la distillation sèche, il se dédouble en aniline et en *azobenzide,* qu'on sépare l'un de l'autre au moyen d'une dissolution aqueuse d'acide chlorhydrique qui dissout l'aniline et laisse l'azobenzide intact.

Ce dernier corps se présente sous la forme de belles paillettes d'un jaune rougeâtre, à peine solubles dans l'eau, mais très-solubles dans l'alcool. Il fond à 65 degrés et distille à 193 degrés sans éprouver la moindre altération.

Le sulfhydrate d'ammoniaque en opère facilement la réduction et le transforme en une matière alcaline à laquelle on donne le nom de *benzidine* qui n'en diffère que par 2 équivalents d'hydrogène en plus.

La composition de l'azobenzide étant en effet exprimée par la formule

$$C^{24}\,H^{10}\,Az^{2},$$

celle de la benzidine l'est par

$$C^{24}\,H^{12}\,Az^{2}.$$

La composition du benzène est représentée par la formule

$$C^{12}\,H^{6} = 4 \text{ vol. vap.}$$

§ 1258. A la benzine vient se rattacher un corps qu'on désigne sous le nom d'*hydrate de phényle,* qu'on rencontre, comme elle, parmi les produits de la distillation du goudron de houille et qui n'en diffère que par 2 équivalents d'oxygène en plus. On peut l'en extraire facilement en agitant la portion de l'huile qui bout entre

175 et 190 degrés avec une dissolution concentrée de potasse caustique. L'hydrate de phényle s'unit, en effet, à la matière alcaline et forme une combinaison cristallisable que l'eau dissout facilement. Si donc, après avoir agité pendant quelque temps la matière huileuse avec la potasse, on la traite par l'eau, l'huile neutre se sépare, tandis que l'huile acide reste entièrement dissoute. En siphonant la liqueur aqueuse et la décomposant par un excès d'acide chlorhydrique, il se sépare de l'hydrate de phényle brut que l'on purifie par des lavages à l'eau, puis par la distillation.

On obtient cet hydrate de phényle parfaitement pur en soumettant à la distillation un mélange d'acide salicylique et de chaux avec la précaution d'employer l'acide en excès. En effet on a

$$\underbrace{C^{14}H^6O^6}_{\text{Ac. salicylique.}} + 2\,CaO = 2\,(CO^2,\ CaO) + \underbrace{C^{12}H^6O^2}_{\text{Hydrate de phényle.}}$$

§ 1259. A l'état de pureté, l'hydrate de phényle est solide, incolore, cristallisé en longues aiguilles. Il fond vers 35 degrés et bout entre 187 et 188 degrés; sa densité est de 1,065 à + 18 degrés. Il est peu soluble dans l'eau; l'alcool, l'éther et l'acide acétique concentré le dissolvent en toute proportion. Le chlore et le brome l'attaquent énergiquement en donnant naissance à de nombreux produits dérivés par substitution. L'iode s'y dissout sans réagir.

Le potassium l'attaque vivement à l'aide de la chaleur, il se dégage de l'hydrogène et l'on obtient un résidu de phénate de potasse cristallisé en aiguilles.

On peut distiller l'hydrate de phényle sur un excès de potasse ou de baryte caustique sans qu'il éprouve la moindre altération.

Il absorbe l'ammoniaque gazeuse et donne un produit qui, chauffé en vases clos, se convertit en eau et aniline.

L'acide nitrique fumant attaque l'hydrate de phényle avec une violence extrême; suivant les proportions de matière employée, on obtient des produits renfermant des quantités plus ou moins considérables de vapeurs nitreuses substituées à des quantités équivalentes d'hydrogène. Le résultat final de cette action est l'acide picrique.

Les chlorures organiques, tels que ceux de benzoïle, de cumyle, d'acétyle, de butyrile, etc., réagissent sur cette substance comme

sur l'alcool; 1 équivalent d'hydrogène s'élimine à l'état d'acide chlorhydrique, et l'on obtient des produits parfaitement neutres qui correspondent de la manière la plus parfaite aux éthers composés.

La composition de l'hydrate de phényle est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{6}O^{2} = 4 \text{ vol. vap.}$$

TOLUÈNE.

§ 1260. Ce composé, qu'on trouve parmi les produits huileux provenant du traitement des résines pour l'éclairage au gaz, se rencontre dans les huiles légères du goudron de houille; j'en ai constaté l'existence dans la liqueur huileuse qui se sépare de l'esprit-de-bois brut par l'addition de l'eau. Enfin l'acide toluique, distillé en présence d'un excès de baryte caustique, se dédouble à la manière de l'acide benzoïque en acide carbonique et toluène, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{16}H^{8}O^{4}}_{\text{Ac. toluique.}} + 2BaO = 2(CO^{2}BaO) + \underbrace{C^{14}H^{8}}_{\text{Toluène.}}.$$

Le toluène est une huile incolore, très-fluide, insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et plus encore dans l'éther. Son odeur ressemble à celle de la benzine. Il bout à 110 degrés.

Le chlore et le brome l'attaquent vivement en produisant différents corps dérivés par substitution.

L'acide nitrique fumant lui enlève successivement 1, puis 2 équivalents d'hydrogène auxquels se substituent 1 ou 2 équivalents de vapeur nitreuse. Le premier produit, qui est liquide et bout à 225 degrés, possède une forte odeur d'amandes amères: on le désigne sous le nom de *nitrotoluène;* le second, qui forme de belles aiguilles d'un blanc jaunâtre, porte le nom de *binitrotoluène.* Ces produits, dont la composition est représentée par les formules

Nitrotoluène .... $C^{14}H^{7}(AzO^{4})$.
Binitrotoluène .... $C^{14}H^{6}(AzO^{4})^{2}$.

sont promptement réduits par une dissolution de sulfhydrate d'ammoniaque, en donnant naissance à de la *toluidine* et à de la *nitrotoluidine,* composés homologues de l'aniline et de la nitraniline.

L'acide sulfurique fumant dissout rapidement le toluène en donnant naissance à un acide copulé, l'acide sulfotoluénique, homologue de l'acide sulfobenzidique et dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{14}H^{8}S^{2}O^{6}.$$

Il se forme en même temps du *sulfotoluide*, corps homologue du sulfobenzide.

Le toluène monochloré

$$C^{14}H^{7}Cl,$$

liquide, limpide, qui bout à 175 degrés, étant traité par une dissolution alcoolique de potasse, reproduit l'alcool benzoïque. Ce même produit, par son contact avec le cyanure de potassium, se convertit en cyanure de toluène,

$$C^{16}H^{7}Az = C^{14}H^{7}, C^{2}Az.$$

En faisant bouillir ce dernier avec de la potasse caustique, on le convertit, à la manière des éthers cyanhydriques, en ammoniaque et en acide toluique en vertu de l'équation suivante :

$$C^{16}H^{7}Az + KO + 3HO = AzH^{3} + C^{16}H^{7}O^{3}, KO.$$

Le toluène monochloré présente, d'après M. Cannizzaro, à qui l'on doit la découverte de ces faits intéressants, l'identité la plus parfaite avec le chlorure de benzéthyle, c'est-à-dire avec l'éther chlorhydrique de la série benzoïque.

De mon côté, je me suis assuré que le toluène bichloré se confond par ses propriétés avec le chlorobenzol et peut, par suite, reproduire de l'huile d'amandes amères par la distillation avec de l'oxyde rouge de mercure. Au moyen du toluène, on peut donc facilement obtenir l'alcool et l'aldéhyde benzoïque.

La composition du toluène est exprimée par la formule

$$C^{14}H^{8} = 4 \text{ vol. vap.}$$

XYLÈNE.

§ 1261. J'ai trouvé dans l'huile brute qui accompagne l'esprit-de-bois du commerce, divers carbures d'hydrogène au nombre desquels figure un homologue du précédent, que je désigne sous le nom de *xylène*.

Ce produit bout à 128 degrés, présente une odeur aromatique analogue à celle du toluène, et par son contact avec les réactifs donne naissance à des produits qui correspondent à ceux que forme ce carbure d'hydrogène.

Le chlore et le brome donnent par leur contact avec le xylène différents produits dérivés par substitution. L'acide nitrique fumant produit par sa réaction sur le xylène deux composés : l'un, liquide, bouillant vers 238 degrés, que je désigne sous le nom de *nitroxylène*, et qui est l'homologue du nitrotoluène et du nitrobenzène; l'autre, qui est solide et cristallise en belles lames ou en prismes jaunâtres, qui est l'homologue des binitrotoluène et des binitrobenzène. Ces deux corps étant réduits par le sulfhydrate d'ammoniaque donnent naissance, le premier, à une base liquide, de couleur ambrée, douée d'une odeur aromatique, formant des sels cristallisables, bouillant vers 220 degrés, et que je désignerai sous le nom de *xylidine*; l'autre, à une base solide et cristallisable en aiguilles jaunes, que je désignerai sous le nom de *nitroxylidine*.

La composition de ces bases est exprimée par les formules

$$C^{16}H^{11}Az$$

et

$$C^{16}H^{10}(AzO^{4})Az.$$

L'acide sulfurique forme avec le xylène un acide copulé, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{16}H^{10}S^{2}O^{6}.$$

La composition du xylène est elle-même exprimée par la formule

$$C^{16}H^{10} = 4 \text{ vol. vap.}$$

CUMÈNE.

§ 1262. Ce carbure d'hydrogène, qu'on rencontre dans l'huile du goudron de houille et dans l'huile brute extraite de l'esprit-de-bois du commerce, s'obtient à l'état de pureté lorsqu'on soumet à la distillation de l'acide cuminique avec un excès de baryte caustique.

Cette réaction s'explique au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^{4}}_{\text{Ac. cuminique.}} + 2\,BaO = 2\,(CO^{2},\ BaO) + \underbrace{C^{18}H^{12}}_{\text{Cumène.}}$$

Le cumène est un liquide incolore, plus léger que l'eau, d'une odeur suave, bouillant à 151 degrés. La densité de sa vapeur est égale à 3,96.

Le chlore, le brome et l'acide sulfurique fumant se comportent avec ce corps comme avec les hydrogènes carbonés précédents.

L'acide nitrique fumant donne, suivant que son action est plus ou moins prolongée, du *nitrocumène* ou du *binitrocumène*. Ces composés sont facilement réduits par le sulfhydrate d'ammoniaque avec formation de *cumidine* ou de *nitrocumidine*.

La composition du cumène est exprimée par la formule

$$C^{18}H^{12} = 4 \text{ vol. vap.}$$

CYMENE.

§ 1263. Cette substance, qu'on rencontre dans l'essence de cumin à l'état de mélange avec l'hydrure de cumyle, se produit par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur le camphre.

C'est un liquide incolore, doué d'une odeur citronée agréable, dont la densité, sous forme liquide, est de 0,861 à 14 degrés. Il bout à 175 degrés; la densité de sa vapeur est égale à 4,70.

L'acide sulfurique fumant le dissout en produisant un acide copulé. L'acide azotique étendu le transforme en acide toluique. L'acide azotique fumant donne naissance à du cymène nitré. Ce dernier paraît être réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque avec formation d'un alcaloïde homologue de l'aniline.

§ 1264. Les cinq carbures d'hydrogène dont nous venons d'esquisser rapidement l'histoire peuvent être considérés comme des hydrures analogues au gaz des marais, susceptibles d'échanger 1 équivalent d'hydrogène contre 1 équivalent de chlore, donnant ainsi naissance à des produits qui présentent l'analogie la plus manifeste avec l'éther chlorhydrique, et susceptibles comme ce dernier de donner naissance à de véritables alcools en réagissant sur la potasse caustique; ces cinq carbures d'hydrogène, qui constituent une série homologue, dont chaque terme ne diffère du précédent que par

$$C^2H^2,$$

présentent des relations tout aussi curieuses et tout aussi nettes que celles qu'on observe dans la série du gaz oléfiant.

NAPHTALÈNE.

§ **1265.** On rencontre dans l'huile brute de goudron de houille une matière solide et cristallisable, à laquelle on donne le nom de *naphtaline* ou de *naphtalène*. Cette substance, qui donne naissance à des dérivés très-nombreux, paraît se former toutes les fois qu'on soumet une substance organique à l'action d'une température rouge.

Ce corps fond à 79 degrés et bout à 220. Il distille sans altération et brûle avec une flamme très-fuligineuse. Il est insoluble dans l'eau froide et peu soluble dans l'eau bouillante. L'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles paraissent le dissoudre en assez forte proportion.

Le chlore et le brome attaquent vivement la naphtaline en donnant naissance à de nombreux dérivés par substitution. Avec le chlore, on obtient comme dernier terme un chlorure de carbone représenté par la formule

$$C^{20}Cl^{8}.$$

La potasse et la soude n'exercent aucune action sur la naphtaline ni à froid ni à chaud.

L'acide sulfurique concentré dissout, à l'aide d'une douce chaleur, d'assez grandes quantités de naphtaline en donnant naissance à des acides conjugués.

L'acide azotique attaque lentement la naphtaline à froid, rapidement à chaud, et donne naissance à des produits qui ne diffèrent de cette substance que par la substitution de 1, de 2 ou de 3 équivalents de vapeur nitreuse à un nombre égal d'équivalents d'hydrogène. Par une ébullition prolongée avec de l'acide nitrique, la naphtaline se convertit en un mélange d'acides oxalique et phtalique, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{20}H^{8}}_{\text{Naphtaline.}} + O^{16} = \underbrace{C^{16}H^{6}O^{8}}_{\text{Acide phtalique.}} + \underbrace{C^{4}H^{2}O^{8}}_{\text{Acide oxalique.}}$$

La nitronaphtaline étant traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque est promptement réduite et transformée en un alcaloïde, qu'on désigne sous le nom de *naphtalidine*.

La composition de la naphtaline est exprimée par la formule

$$C^{20}H^{8} = 4 \text{ vol. vap.}$$

A côté de cette substance on rencontre un produit qui présente la même composition qu'elle, mais avec un état de condensation différent, on lui donne le nom de *paranaphtalène;* elle est représentée par la formule

$$C^{30}H^{12} = 4 \text{ vol. vap.}$$

Ce produit, qui ressemble à la naphtaline, présente en général des réactions moins nettes qu'elle.

CINNAMÈNE.

§ **1266.** Ce composé, qu'on obtient par la distillation de l'acide cinnamique, en présence d'un excès de baryte caustique, paraît également se former lorsqu'on fait passer des vapeurs de camphre ou d'essence de cannelle à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge clair.

A l'état de pureté, c'est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique analogue à celle de la benzine. Il bout à 140 degrés et ne se solidifie pas dans un mélange de glace et de sel. Insoluble dans l'eau, il se dissout facilement dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et volatiles.

L'acide sulfurique fumant le dissout en produisant un acide copulé.

L'acide nitrique fumant le dissout avec dégagement de vapeurs rutilantes. Il se produit des cristaux de nitrocinnamène, accompagnés d'une petite quantité d'une résine jaune. Si l'on fait bouillir le cinnamène avec un excès d'acide azotique dilué, ce carbure d'hydrogène se convertit en un mélange d'acide benzoïque et d'acide nitrobenzoïque. Le cinnamène paraît également se transformer en acide benzoïque, lorsqu'on le distille avec une dissolution d'acide chromique.

La composition du cinnamène est exprimée par la formule

$$C^{16}H^{8} = 4 \text{ vol. vap.}$$

§ **1267.** On rencontre dans le styrax liquide une huile volatile qui présente la composition et la plupart des propriétés du cinnamène,

mais qui s'en distingue en ce qu'elle peut se solidifier entièrement par la chaleur en produisant un autre isomère. Ce composé, qu'on désigne sous le nom de *styrol*, est une huile incolore, douée d'une odeur aromatique très-persistante, qui se confond avec celle du cinnamène. Il bout à 145 degrés; sa densité est de 0,924. L'alcool et l'éther le dissolvent en toute proportion; l'acide nitrique ne l'attaque qu'avec une grande lenteur et finit par le transformer en un mélange d'acide benzoïque et d'acide nitrobenzoïque. L'acide chromique le convertit également à l'aide de la chaleur en acide benzoïque. L'acide nitrique fumant change le styrol en un produit cristallisé, qui n'est autre que le nitrocinnamène.

Le chlore et le brome donnent, en agissant sur le styrol, des produits de substitution qui sont entièrement identiques à ceux que fournit le cinnamène.

Jusque-là le cinnamène et le styrol ne paraissent former qu'une seule et même substance; mais ce qui les différencie très-nettement l'un de l'autre, c'est que si l'on vient à chauffer ce produit à 200 degrés, celui-ci se convertit complétement en une masse solide incolore, possédant exactement la même composition que le styrol, et que l'on désigne sous le nom de *métastyrol*.

La conversion du styrol limpide en métastyrol solide se produit aussi bien en vase clos que lorsqu'on opère au contact de l'air.

---

§ 1268. Je vous ai fait voir qu'en soumettant à l'action de la chaleur en vase clos des mélanges d'éther iodhydrique et de zinc en poudre, § 1029, M. Franckland s'était procuré des carbures d'hydrogène, qu'il avait considérés tout d'abord comme les radicaux des combinaisons alcooliques. C'est ainsi que, dans l'action réciproque du zinc et de l'éther iodhydrique ordinaire, il obtint le composé

$$C^8 H^{10} = 4 \text{ vol. vap.}$$

qu'il regarda comme étant le radical des différents éthers.

En faisant pareillement réagir le zinc sur l'iodure de méthyle, il obtint le composé

$$C^4 H^6 = 4 \text{ vol. vap.},$$

qu'il considéra comme le méthyle.

S'il en était ainsi, en faisant agir le chlore sur ces carbures d'hydrogène, on devait obtenir immédiatement les chlorure de méthyle et d'éthyle. Or l'expérience démontre qu'il n'en est rien et qu'il se produit uniquement des dérivés par substitution, analogues à ceux qui se forment toutes les fois qu'on met le chlore en présence d'un carbure d'hydrogène.

Or, si l'on compare le méthyle

$$C^4H^6 = 4 \text{ vol. vap.}$$

au gaz des marais

$$C^2H^4 = 4 \text{ vol. vap.},$$

on voit qu'en considérant ce dernier comme un hydrure de la forme

$$C^2H^3, H,$$

on peut donner naissance au produit précédent en substituant à la molécule d'hydrogène la molécule du corps

$$C^2H^3,$$

de telle sorte que le prétendu méthyle

$$C^4H^6$$

ne serait autre chose que du méthylure de méthyle, dont la composition devrait s'exprimer de la manière suivante :

Gaz de marais............ $C^2H^4 = \begin{matrix} C^2H^3 \\ H \end{matrix}$,

Carbure................ $C^4H^6 = \begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}$.

Si, par suite, dans le gaz des marais on substitue à la molécule d'hydrogène une molécule des carbures d'hydrogène

$$C^4H^5,\ C^6H^7,\ C^{10}H^{11},$$

on devra nécessairement obtenir une série de produits qui lui correspondront, et qui seront tous représentés par 4 volumes de vapeur, ce que l'expérience démontre pleinement. Il résulterait de là, qu'au moment où les radicaux alcooliques deviennent libres, ils se combinent en quelque sorte à eux-mêmes pour former des groupements particuliers.

Si le méthyle n'est, en effet, autre chose que du gaz des marais, dans lequel une molécule d'hydrogène est remplacée par une molécule du carbure d'hydrogène

$$C^2 H^3,$$

on comprend qu'on pourra remplacer cette molécule par tout autre groupement binaire. C'est, en effet, ce qu'a réalisé M. Wurtz, en introduisant dans des tubes clos des mélanges de sodium et d'iodures de butyle et d'éthyle, d'iodures d'éthyle et d'amyle, ou bien encore d'iodures de méthyle et d'amyle.

En opérant de la sorte, il a pu se procurer des carbures d'hydrogène mixtes, qui présentent les isoméries les plus curieuses avec d'autres carbures d'hydrogène, qu'on peut considérer comme de véritables hydrures homologues du gaz des marais, ainsi qu'on peut s'en convaincre à l'inspection du tableau suivant :

Acétène....	$C^4 H^6 =$	$\left.\begin{matrix} C^4 H^5 \\ H \end{matrix}\right\}$	= 4 vol. vap.,
Méthyle...............	$C^4 H^6 =$	$\left.\begin{matrix} C^2 H^3 \\ C^2 H^3 \end{matrix}\right\}$	
Hydrure de butyle......	$C^8 H^{10} =$	$\left.\begin{matrix} C^8 H^9 \\ H \end{matrix}\right\}$	= 4 vol. vap.,
Éthyle................	$C^8 H^{10} =$	$\left.\begin{matrix} C^4 H^5 \\ C^4 H^5 \end{matrix}\right\}$	
Hydrure de caproïle....	$C^{12} H^{14} =$	$\left.\begin{matrix} C^{12} H^{13} \\ H \end{matrix}\right\}$	= 4 vol. vap.,
Propyle...............	$C^{12} H^{14} =$	$\left.\begin{matrix} C^6 H^7 \\ C^6 H^7 \end{matrix}\right\}$	
Hydrure de capryle.....	$C^{20} H^{22} =$	$\left.\begin{matrix} C^{20} H^{21} \\ H \end{matrix}\right\}$	= 4 vol. vap.
Amyle.................	$C^{20} H^{22} =$	$\left.\begin{matrix} C^{10} H^{11} \\ C^{10} H^{11} \end{matrix}\right\}$	

Les prétendus radicaux obtenus par M. Franckland, au moyen de l'action réciproque des éthers iodhydriques et de zinc et que M. Wurtz s'est procurés depuis plus commodément par l'action du sodium sur ces mêmes éthers, paraissent également se former, d'après les observations curieuses de M. Kolbe, dans l'électrolyse

des acides du groupe formique ; en effet, en considérant avec lui ces corps comme constitués de la manière suivante :

Acide formique........	C^2O^3, H, HO,
Acide acétique.........	C^2O^3, C^2H^3, HO,
Acide propionique......	C^2O^3, C^4H^5, HO,
Acide butyrique	C^2O^3, C^6H^7, HO,
Acide valérique	C^2O^3, C^8H^9, HO,
Acide caproïque	C^2O^3, $C^{10}H^{11}$, HO,

on conçoit que par l'action de la pile sur les sels de potasse, formés par ces différents acides, on doive obtenir dans le premier cas de l'hydrogène, dans le deuxième du méthyle, dans le troisième de l'éthyle, et ainsi de suite. Au moyen de l'électrolyse de ces différents acides, on est, en effet, parvenu à produire plusieurs de ces composés doués de propriétés entièrement identiques à ceux qu'on obtient par la méthode de M. Franckland.

§ 1269. M. Hofmann, de concert avec M. Buckton, a produit tout récemment une série de combinaisons fort curieuses dans lesquelles entrent le gaz des marais et ses différents homologues, en faisant réagir l'acide sulfurique fumant sur les différents nitryles. C'est ainsi que dans le contact de l'acétonitryle et de l'acide de Nordhausen, on obtient une combinaison désignée par ces chimistes sous le nom d'acide *méthylotétrasulfurique*, et dont la composition est exprimée par la formule

$$C^2H^4,\ 4SO^3.$$

Il se produit en même temps du sulfate d'ammoniaque. La composition des sels formés par cet acide est représentée par la formule générale

$$C^2H^2M^2,\ 4SO^3.$$

Ce composé s'obtient également en remplaçant l'acétonitryle par l'acétamide et l'acide acétique cristallisable. Les autres nitryles donnent naissance à des résultats entièrement analogues, de telle sorte que la composition de ces intéressants produits peut être représentée par la formule générale

$$C^m H^{m+2},\ 4SO^3.$$

§ 1270. Les carbures d'hydrogène peuvent être considérés comme

les pivots des divers alcools et, par suite, des composés les plus importants de la chimie organique.

En effet, le gaz des marais, soumis à l'action du chlore, donne un premier produit de substitution

$$C^2 H^3 Cl.$$

qui ne paraît être autre chose que le chlorure de méthyle, capable de reproduire l'esprit-de-bois en réagissant sur la potasse hydratée, suivant l'observation de M. Berthelot. Il est évident, d'après cela, qu'à l'aide des divers homologues du gaz de marais

$$C^4 H^6.$$
$$C^6 H^8.$$
$$C^8 H^{10}.$$

on doit pouvoir parvenir à reproduire tous les alcools de cette série. Ce qu'il y a de certain, c'est qu'en traitant l'hydrure d'amyle

$$C^{10} H^{12}.$$

par le chlore, j'ai obtenu un produit bouillant vers 100 degrés qui présente les caractères du chlorure d'amyle.

Nous avons fait voir récemment, M. Hofmann et moi, qu'à l'aide du propylène iodé

$$C^6 H^5 I.$$

dérivé du carbure d'hydrogène

$$C^6 H^6.$$

on peut obtenir l'alcool acrylique, duquel il est facile de faire dériver une série de combinaisons entièrement analogues à celles que fournit l'alcool vinique.

Enfin, de son côté M. Cannizzaro, dans un important travail, a constaté qu'à l'aide du toluène monochloré

$$C^{14} H^7 Cl = 4 \text{ vol. vap.}$$

dérivé du carbure

$$C^{14} H^8 = 4 \text{ vol. vap.}$$

on peut reproduire, à l'aide de la potasse, l'alcool benzoïque

$$C^{14} H^8 O^2 = 4 \text{ vol. vap.}$$

et, par suite, les différents éthers simples et composés qui peuvent en dériver.

§ 1271. On peut également faire dériver de ces carbures d'hydrogène de nombreux produits de nature basique.

Si dans les hydrures nous remplaçons 1 équivalent d'hydrogène par AzH^2, nous obtenons des amides basiques; tel est le cas de l'action des éthers bromhydriques sur l'ammoniaque.

En effet, si dans 1 équivalent d'ammoniaque

$$Az\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. = 4 \text{ vol.}$$

on met à la place de 1 équivalent d'hydrogène égal à 2 volumes, 1 équivalent d'un carbure d'hydrogène

$$C^m H^{m+1} = 2 \text{ vol.},$$

on obtient un composé de même forme que l'ammoniaque

$$Az\left\{\begin{matrix}C^m H^{m+1}\\H\\H\end{matrix}\right. = 4 \text{ vol.}$$

Si l'on fait, au contraire, agir sur l'ammoniaque un carbure d'hydrogène de la forme

$$C^m H^n = 4 \text{ vol.},$$

l'équivalent de ce corps prend la place de 2 équivalents d'hydrogène égaux à 4 volumes, et l'on obtient des produits de la forme

$$Az\left\{\begin{matrix}C^m H^n\\H\end{matrix}\right. = 4 \text{ vol.}$$

Tel est le cas dans l'action de la liqueur des Hollandais et de ses homologues sur la liqueur, ainsi qu'il résulte des observations pleines d'intérêt de M. Cloëz.

CINQUANTE-NEUVIÈME LEÇON.

CORPS GRAS NEUTRES.

Généralités sur les corps gras neutres. — Les corps gras neutres sont des glycérides qui présentent les analogies les plus manifestes avec les éthers composés. — Étude de la glycérine. — Examen de quelques glycérides naturels et artificiels. — Chlorhydrines. — Trinitroglycérine. — Acide sulfoglycérique. — Acide phosphoglycérique. — Acétines. — Butyrines. — Valérines. — Laurostéarine. — Myristine. — Palmitines. — Margarines. — Stéarines. — Oléines. — Oléine des huiles grasses. — Oléine des huiles siccatives. — Corps gras naturels dérivés de l'éthal. — Cétine. = Fabrication des bougies. — Savons.

CORPS GRAS NEUTRES.

§ 1272. On rencontre dans les végétaux et les animaux des substances insolubles dans l'eau, tantôt liquides, tantôt solides, auxquelles on donne le nom d'*huiles* ou de *graisses*. Ces corps, qui tachent le papier à la manière des huiles volatiles, en diffèrent en ce que la tache demeure permanente, tandis qu'avec ces dernières elle disparaît avec le temps. Ces corps en diffèrent, en outre, par la saveur et par l'odeur. celles-ci n'étant pas appréciables, tandis que les essences en possèdent une âcre et forte. Enfin, tandis que les corps gras frottés entre les doigts donnent une onctuosité particulière à la peau, les essences lui communiquent de la rugosité.

Les corps gras fournis par le règne animal ou végétal sont généralement neutres; avec le temps il s'y développe des acides, qui tantôt sont dépourvus d'odeur comme la graisse elle-même, qui, dans d'autres cas, possèdent une odeur forte et plus ou moins désagréable. On dit, dans cette dernière circonstance, que la graisse rancit. Cette acidification des huiles et des graisses s'effectue sous l'influence de l'eau et par la fixation d'un certain nombre d'équivalents de cette substance, très-lentement à la température ordinaire, plus promptement à 100 degrés, d'une manière très-rapide

à 220 degrés. La présence d'un ferment active cette décomposition du corps gras neutre, ainsi que M. Pelouze l'a démontré récemment d'une manière si nette. En même temps qu'il se sépare une substance acide, on observe la formation d'une matière neutre, douée d'une saveur douce et légèrement sucrée, désignée par Scheele, à qui l'on en doit la découverte, sous le nom de *glycérine* ou *principe doux des huiles*. Cette transformation, ce dédoublement de la matière grasse en deux substances, l'une acide, l'autre neutre, sous l'influence de l'eau, s'opère d'une manière bien plus rapide lorsqu'on fait intervenir soit une base puissante, soit un acide énergique : la base tendant à s'unir à l'acide qui entre dans la composition du corps gras pour former un composé salin; l'acide tendant à s'unir à la glycérine pour former également une combinaison de la nature des sels. On donne à cette séparation des corps gras en une substance acide et en glycérine le nom de *saponification*.

Les corps gras neutres présentent donc des analogies incontestables avec les éthers, analogies qui furent signalées, il y a quarante ans environ, par M. Chevreul dans un travail des plus remarquables, surtout si l'on se reporte à l'époque où ces recherches furent publiées. Les corps gras, en effet, se dédoublent à la manière des éthers en fixant les éléments de l'eau pour régénérer des acides et de la glycérine qui n'y existe pas toute formée.

Ce genre de combinaison n'est pas borné aux acides gras, et il résulte, en effet, des recherches de MM. Pelouze, Berzelius, Gélis et surtout de celles de M. Berthelot, qu'on peut, en faisant réagir sur la glycérine des acides organiques et minéraux, obtenir des combinaisons qui présentent la plus grande ressemblance avec les corps gras naturels et qui, comme eux, se dédoublent sous l'influence des acides, des bases, de l'eau, des ferments, en glycérine et en acide en fixant les éléments de l'eau. Ainsi, met-on en présence un acide et de la glycérine sous l'influence d'une température convenable, il y a formation d'un corps neutre et séparation d'un certain nombre d'équivalents d'eau. Fait-on agir de nouveau l'eau sur la combinaison ainsi produite, on observe l'assimilation d'un nombre d'équivalents d'eau égal à celui qui s'était séparé précédemment avec mise en liberté de l'acide et de la glycérine.

C'est en se fondant sur ces analogies si curieuses des corps gras neutres et des éthers composés, que M. Berthelot est parvenu tout récemment à opérer la synthèse des corps gras naturels et à reproduire une foule de combinaisons analogues. Ces composés, que nous désignerons sous le nom de *glycérides*, peuvent être obtenus soit par l'union directe de leurs parties constituantes avec le concours d'une température plus ou moins élevée, soit, comme dans le cas de la formation des éthers composés, en faisant intervenir un acide minéral, de l'acide chlorhydrique par exemple.

Avant d'aborder l'étude des glycérides les plus importants, nous allons faire une étude aussi complète que possible de la glycérine.

GLYCÉRINE.

§ 1273. Découverte en 1779 par Scheele, la glycérine fut considérée comme une matière particulière à certaines huiles et pour ainsi dire accidentelle. Ce ne fut que plus tard que M. Chevreul, dans son beau travail sur les corps gras, démontra que cette substance se sépare constamment dans la saponification des huiles grasses et des graisses solides neutres, qu'il considéra comme de véritables sels.

La glycérine peut s'obtenir en saponifiant les corps gras neutres par de l'oxyde de plomb. Il se forme des savons plombeux insolubles, tandis que l'eau retient en dissolution la glycérine avec une certaine quantité d'oxyde de plomb. En faisant passer à travers la liqueur un courant d'acide sulfhydrique, on sépare ce dernier sous forme de sulfure; la filtration de ce liquide et l'évaporation au bain-marie fournissent de la glycérine pure.

La glycérine s'obtient comme produit accessoire dans la fabrication des bougies stéariques, dans le cas où l'on opère la saponification au moyen de la chaux. On sépare la liqueur aqueuse du savon calcaire, on précipite l'excès de chaux par un courant d'acide carbonique, et l'on évapore en consistance sirupeuse; on obtient ainsi de la glycérine pure.

Le traitement des corps gras neutres par l'acide chlorhydrique, sous l'influence de la chaleur, permet également d'en isoler la glycérine.

Enfin, lorsqu'on soumet les corps gras à l'action de la vapeur d'eau surchauffée à une température de 240 à 250 degrés, le corps

gras se dédouble en acide et en glycérine qui viennent se condenser dans le récipient. Il suffit de concentrer la partie aqueuse du produit distillé pour obtenir de la glycérine pure et parfaitement incolore. On prépare à l'usine de M. Wilson, à Londres, des quantités considérables de glycérine pure par cette méthode.

§ 1274. Quel que soit le procédé dont on ait fait usage pour sa préparation, la glycérine pure présente les caractères suivants : c'est un liquide sirupeux, incolore, incristallisable, inodore et possédant une saveur franchement sucrée. Sa pesanteur spécifique est de 1,280 à la température de 15 degrés. Elle se dissout en toute proportion dans l'eau et l'alcool, l'éther ne la dissout point. Elle dissout plusieurs oxydes métalliques et beaucoup de sels déliquescents.

Distillée en vase clos, la glycérine ne s'altère que faiblement lorsqu'elle est pure; la portion altérée donne des gaz inflammables, de l'acide acétique et de l'acroléine. A l'état de combinaison, la glycérine s'altère, au contraire, profondément sous l'influence de la chaleur, et donne naissance à de l'acroléine en grande quantité.

Il est facile de se rendre compte de la transformation de la glycérine en acroléine. En effet, on a

$$\underbrace{C^6H^8O^6}_{\text{Glycérine.}} = \underbrace{C^6H^4O^2}_{\text{Acroléine.}} + 4\,HO.$$

La glycérine absorbe rapidement l'oxygène sous l'influence du noir de platine et se transforme en un acide incristallisable et fixe qui réduit promptement à chaud les azotates de mercure et d'argent.

Une dissolution aqueuse de glycérine se décompose complétement au contact de la levûre de bière, dans l'espace de quelques mois, si la température extérieure est comprise entre 15 et 30 degrés; il se produit dans cette circonstance une grande quantité d'acide propionique : c'est ce qu'exprime l'équation suivante :

$$C^6H^8O^6 = 2\,HO + C^6H^6O^4.$$

La glycérine se convertit en présence des hydrates de potasse et de soude, sous l'influence d'une douce chaleur, en acétate et formiate, avec dégagement de gaz hydrogène; c'est ce qu'exprime

l'équation

$$C^6H^8O^6 + 2KO = C^4H^3O^3, KO + C^2HO^3, KO + 4H.$$

La glycérine s'échauffe fortement avec l'acide phosphorique anhydre et dégage à la distillation de l'acroléine en abondance; il en est de même lorsqu'on la distille avec du bisulfate de potasse.

A froid, l'acide sulfurique concentré l'acide phosphorique sirupeux, l'acide tartrique, etc., forment des combinaisons analogues aux acides sulfovinique, phosphovinique, tartrovinique, susceptibles de former avec les bases des combinaisons définies et cristallisables.

L'acide azotique étendu transforme rapidement, à la température de l'ébullition, la glycérine en acide oxalique. Si l'on fait tomber la glycérine dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique fumant qu'on a soin de refroidir, la glycérine se dissout sans qu'on observe le moindre dégagement de vapeurs nitreuses. L'eau précipite de ce mélange une huile jaunâtre, pesante, soluble dans l'alcool et l'éther, possédant une saveur sucrée et aromatique, et dont il suffit de placer une goutte sur la langue pour en éprouver une forte migraine qui dure plusieurs heures. La combinaison ainsi formée est de la glycérine trinitrique.

Ce produit est très-peu stable et se décompose partiellement lorsqu'on le dessèche. Une solution concentrée de potasse le décompose en fournissant du salpêtre et régénérant de la glycérine.

Sa composition est représentée par la formule

$$C^6 \underset{(AzO^4)^3}{H^5} O^6 = C^6H^5Az^3O^{18}.$$

Sa génération s'explique au moyen de l'équation

$$C^6H^8O^6 + 3(AzO^5, HO) = C^6 \underset{(AzO^4)^3}{H^5} O^6 + 6HO.$$

Sous l'influence du chlore et du brome, la glycérine éprouve des phénomènes de substitution. Ces dérivés sont à peine connus.

Le perchlorure de phosphore attaque vivement la glycérine et donne naissance à des produits dont on ne connaît pas bien la nature. L'iodure de phosphore attaque énergiquement la glycérine, d'après les expériences de MM. Berthelot et de Luca; il se forme

dans cette circonstance une matière fort remarquable qui n'est autre que le propylène iodé. Les proportions qui conviennent le mieux pour la formation de ce produit sont 100 parties d'iodure de phosphore pour 57 de glycérine.

Nous avons vu qu'en faisant réagir l'éther méthyliodhydrique ou l'éther amyliodhydrique sur l'alcool potassé, on obtient un éther double qui correspond à l'alcool dans lequel une molécule d'hydrogène se trouve remplacée par du méthyle ou de l'éthyle. M. Berthelot s'est assuré que la glycérine peut former des produits analogues; c'est ainsi qu'en chauffant en vase clos, à 100 degrés, pendant plusieurs jours, un mélange de glycérine, d'éther bromhydrique et d'un excès de potasse, on obtient un produit désigné sous le nom de *diéthyline*, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{14}H^{16}O^6 = C^6 \underset{(C^4H^5)^2}{H^6} O^6.$$

C'est une huile incolore et limpide, douée d'une odeur éthérée légère avec une nuance poivrée. Sa densité est de 0,920; elle bout à 191 degrés. Ce produit ne diffère, comme on voit, de la glycérine normale qu'en ce que 2 équivalents d'hydrogène s'y trouvent remplacés par 2 équivalents d'éthyle.

La composition de la glycérine libre est exprimée par la formule

$$C^6H^8O^6.$$

Nous allons examiner les composés résultant de l'action de quelques acides minéraux et organiques sur la glycérine, et nous ferons voir comment on peut non-seulement reproduire artificiellement les différents corps gras fournis par la nature, mais, en outre, en obtenir un grand nombre d'analogues.

CHLORHYDRINES.

§ 1275. L'acide chlorhydrique s'unit à la glycérine en deux proportions distinctes et produit deux composés neutres, la monochlorhydrine et la dichlorhydrine.

La *monochlorhydrine* s'obtient en saturant la glycérine d'acide chlorhydrique gazeux, et maintenant la dissolution pendant longtemps à la température de 100 degrés. Au bout de trente-six à

quarante heures on sature la dissolution avec du carbonate de soude, puis on l'agite avec de l'éther. L'évaporation de ce dernier fournit une huile neutre d'une odeur fraîche et éthérée, d'une saveur sucrée, puis piquante, se mêlant à l'eau et à l'éther; cette substance ne précipite pas l'azotate d'argent à la manière de l'éther chlorhydrique. Comme ce dernier, elle brûle avec une flamme blanche bordée de vert et devient alors susceptible de précipiter abondamment ce réactif.

La densité de la monochlorhydrine est égale à 1,31, elle se mêle avec son volume d'eau. Refroidie à moins 35 degrés, elle conserve toute sa fluidité, elle bout à 227 degrés.

L'oxyde de plomb ne la saponifie qu'avec une extrême lenteur.

La composition de la monochlorhydrine est représentée par la formule

$$C^6 H^7 Cl O^4.$$

Sa production peut s'expliquer au moyen de l'équation

$$C^6 H^8 O^6 + Cl H = C^6 H^7 Cl O^4 + 2 HO.$$

La *dichlorhydrine* s'obtient en dissolvant la glycérine dans 12 à 15 fois son poids d'acide chlorhydrique fumant, et maintenant ce mélange à 100 degrés pendant plusieurs jours. On sature comme précédemment par le carbonate de soude, on traite par l'éther et l'on évapore la liqueur éthérée.

C'est une huile neutre d'une odeur éthérée très-prononcée, elle se dissout facilement dans l'éther et beaucoup plus difficilement dans l'eau que la monochlorhydrine. Elle brûle avec une flamme blanche bordée de vert. Sa densité est de 1,37. Elle bout à 178 degrés.

Refroidie à — 35 degrés, elle conserve toute sa fluidité.

La potasse et la soude la saponifient aisément à l'aide de la chaleur; il se produit des chlorures, et de la glycérine se reforme.

La composition de la dichlorhydrine est exprimée par la formule

$$C^6 H^6 Cl^2 O^2.$$

Sa production s'explique au moyen de l'équation

$$C^6 H^8 O^6 + 2 Cl H = C^6 H^6 Cl^2 O^2 + 4 HO.$$

ACIDE SULFOGLYCÉRIQUE.

§ 1276. Ce composé s'obtient en traitant à froid la glycérine par le double de son poids d'acide sulfurique concentré; ces deux corps se mêlent sans se colorer, et en produisant une élévation de température très-notable. Le mélange refroidi étant étendu d'eau, puis saturé par de la chaux ou de la baryte, donne naissance à des sels cristallisables; le premier étant traité par de l'acide oxalique ou le deuxième par de l'acide sulfurique donnent l'acide sulfoglycérique libre.

Les sulfoglycérates se décomposent rapidement, sous l'influence des alcalis hydratés, en régénérant de l'acide sulfurique et de la glycérine. La distillation sèche les décompose, en donnant de l'acide sulfureux, de l'acide acrylique, de l'acroléine et quelques autres produits.

La composition de l'acide sulfoglycérique est exprimée par la formule

$$C^6 H^8 O^6, S^2 O^6.$$

Celle des sulfoglycérates est représentée par la formule

$$C^6 H^7 M O^6, S^2 O^6.$$

ACIDE PHOSPHOGLYCÉRIQUE.

§ 1277. Ce composé s'obtient en traitant la glycérine sirupeuse par l'acide phosphorique solide. Le mélange s'échauffe et donne, lorsqu'on le neutralise par du carbonate de baryte, un sel parfaitement défini qui possède une composition analogue à celle du phosphovinate de la même base. Il suffit de traiter la dissolution de ce sel par de l'acide sulfurique, pour mettre en liberté l'acide phosphoglycérique. A l'état de pureté, c'est un liquide incristallisable qui, amené dans le vide sec au maximum de concentration, présente la consistance d'un sirop très-épais. Sa saveur est fortement acide; il se dissout dans l'eau en proportion considérable. Une faible élévation de température le décompose lorsqu'il est au maximum de concentration, la glycérine et l'acide phosphorique se séparent.

Les phosphoglycérates sont généralement solubles dans l'eau mais peu ou point solubles dans l'alcool. Leur dissolution se dé-

compose à la température de l'ébullition, surtout en présence d'un excès de base; il se sépare des phosphates, et l'eau retient en dissolution de la glycérine, qu'on peut facilement en extraire, en évaporant à sec et reprenant le résidu par l'alcool.

La composition de l'acide phosphoglycérique est représentée par la formule

$$C^6 H^8 O^6, PhO^5 HO;$$

celle des phosphoglycérates par

$$C^6 H^7 MO^6, PhO^5 MO.$$

M. Gobley a signalé l'existence de l'acide phosphoglycérique dans le jaune d'œuf et dans la matière cérébrale.

ACÉTINES.

§ 1278. L'acide acétique forme avec la glycérine trois combinaisons neutres, que nous désignerons sous les noms de *monoacétine*, *diacétine*, *triacétine*.

La *monoacétine* s'obtient en chauffant à 100 degrés pendant plusieurs jours un mélange de glycérine et d'acide acétique cristallisable.

C'est un liquide neutre, d'une odeur légèrement éthérée; sa densité est égale à 1,20; elle est peu soluble dans l'eau; traitée par l'alcool et l'acide chlorhydrique, elle fournit de la glycérine et de l'éther acétique.

La composition de la monoacétine est exprimée par la formule

$$C^{10} H^{10} O^8.$$

Sa formation s'explique au moyen de l'équation

$$C^6 H^8 O^6 + C^4 H^4 O^4 = C^{10} H^{10} O^8 + 2HO.$$

La *diacétine* s'obtient, soit en chauffant l'acide acétique cristallisable avec un excès de glycérine, à 200 degrés pendant quelques heures, soit en chauffant à cette même température un mélange de glycérine et d'acide acétique étendu de son poids d'eau.

La diacétine est un liquide neutre, d'une odeur éthérée et d'une saveur piquante; elle se dissout en forte proportion dans l'éther et la benzine; elle possède une densité de 1,184 à la température de 16 degrés; elle bout à la température de 280 degrés.

Refroidie à — 40 degrés, elle prend une consistance analogue à celle de l'huile d'olive au moment de se figer.

Traitée par l'acide chlorhydrique et l'alcool, la diacétine forme, même à froid, de la glycérine et de l'éther acétique.

La baryte caustique décompose la diacétine en régénérant la glycérine avec formation d'acétate de baryte.

Cette matière s'acidifie lentement au contact de l'atmosphère.

La composition de la diacétine est exprimée par la formule

$$C^{14}H^{12}O^{10}.$$

Sa production s'explique au moyen de l'équation

$$C^6H^8O^6 + 2C^4H^4O^4 = C^{14}H^{12}O^{10} + 4HO.$$

La *triacétine* s'obtient en chauffant la diacétine à 250 degrés, pendant plusieurs heures, avec 15 à 20 fois son poids d'acide acétique cristallisable.

C'est un liquide neutre, odorant, d'une saveur piquante et amère, volatil sans décomposition, insoluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool même étendu.

La densité de la triacétine est égale à 1,174 à 8 degrés.

Traitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la triacétine régénère de la glycérine avec formation d'éther acétique.

La composition de la triacétine est représentée par la formule

$$C^{18}H^{14}O^{12}.$$

Sa production s'explique au moyen de l'équation

$$C^6H^8O^6 + 3C^4H^4O^4 = C^{18}H^{14}O^{12} + 6HO.$$

On a signalé la présence de l'acétine dans l'huile de foie, de morue et dans l'huile de l'*Evonimus europæus*.

BUTYRINES.

§ 1279. L'acide butyrique forme, de même que son homologue l'acide acétique, trois combinaisons définies par sa réaction sur la glycérine. Ces composés s'obtiennent par des procédés analogues. Ils possèdent les propriétés suivantes :

La *monobutyrine* est un liquide incolore, neutre, huileux, odo-

rant, d'une saveur aromatique et amère, s'acidifiant facilement au contact de l'air; sa densité est de 1,088 à 17 degrés.

Refroidie à — 40 degrés, elle conserve la même fluidité qu'à la température ordinaire.

La baryte et la chaux la décomposent rapidement en présence de l'eau, en régénérant de la glycérine et formant des butyrates.

Traitée par l'alcool et l'acide chlorhydrique, elle se change, même à froid, en éther butyrique et glycérine.

La composition de la monobutyrine est exprimée par la formule

$$C^{14} H^{14} O^{8}.$$

La *dibutyrine* est une huile neutre, odorante, qui se mêle facilement à l'alcool et l'éther. Ce produit s'acidifie promptement à l'air, ainsi que le précédent, en répandant l'odeur fétide de l'acide butyrique.

La densité de la dibutyrine est égale à 1,082 à 17 degrés.

Soumise à l'action de la chaleur, elle se volatilise vers 320 degrés sans altération sensible.

Refroidie à — 40 degrés, elle demeure liquide, mais sa fluidité diminue.

Comme la monobutyrine, elle est promptement saponifiée par la baryte et par la chaux; comme elle, elle se décompose promptement par un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool, en régénérant de la glycérine avec formation d'éther butyrique.

La composition de la dibutyrine est exprimée par la formule

$$C^{22} H^{22} O^{12}.$$

La *tributyrine* est un liquide neutre, huileux, d'une odeur analogue à celle des composés précédents, d'un goût piquant, puis amer. Elle est fort soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais complétement insoluble dans l'eau.

La densité de la tributyrine est égale à 1,056 à + 8 degrés. Sous l'influence de la baryte et du mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool, la tributyrine se comporte à la manière des composés précédents.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{30} H^{26} O^{12}.$$

VALÉRINES.

§ 1280. L'acide valérique forme, par sa réaction sur la glycérine, trois combinaisons qui correspondent aux précédentes.

La *monovalérine* est un liquide incolore, neutre, huileux, odorant, d'une densité de 1,100, se décomposant, en présence de l'acide chlorhydrique et de l'alcool, en glycérine et éther valérique, et se changeant lentement en valéramide par l'action de l'ammoniaque.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{16} H^{16} O^{8}.$$

La *divalérine* est un liquide incolore, huileux, d'une odeur désagréable, d'une saveur amère et aromatique, d'une densité de 1,059 à 16 degrés. Refroidie à — 40 degrés, elle se fige tout en demeurant transparente et demi-molle.

Sous l'influence de la baryte, du mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool et de l'ammoniaque, la divalérine se comporte comme le composé précédent.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{26} H^{26} O^{12}.$$

La *trivalérine* est un liquide neutre, huileux, doué d'une odeur faible et désagréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; son contact avec les réactifs fournit des produits identiques à ceux que donnent les deux autres valérines.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{36} H^{32} O^{12}.$$

M. Chevreul a extrait des huiles de dauphin une substance qu'il a désignée sous le nom de *phocénine*, et qui paraît identique aux valérines artificielles.

LAUROSTÉARINE.

§ 1281. On rencontre dans les baies de laurier une matière grasse solide, découverte par M. Marsson, et désignée par lui sous le nom de *laurostéarine*.

Ce glycéride possède, à l'état de pureté, les propriétés sui-

vantes : il est solide, blanc, brillant, léger, cristallisable en aiguilles déliées qui se groupent souvent en étoiles et présentent un éclat soyeux. Peu soluble dans l'alcool froid, il se dissout avec facilité dans ce véhicule lorsqu'il est bouillant et se dépose presque en entier par le refroidissement. Il est également soluble dans l'éther, d'où il se sépare sous forme de cristaux par l'évaporation spontanée.

La laurostéarine fond vers 45 degrés. Sa composition est représentée par la formule

$$\underbrace{C^{54}H^{50}O^{8}}_{\text{Laurostéarine.}} = \underbrace{2\,C^{24}H^{24}O^{4}}_{\text{Ac. laurique.}} + \underbrace{C^{6}H^{8}O^{6}}_{\text{Glycérine.}} - 6\,HO.$$

MYRISTINE.

§ 1282. Le beurre de muscades renferme divers glycérides dont l'un, solide et cristallisable, a reçu le nom de *myristine*. On le sépare des composés huileux qui l'accompagnent en traitant la matière grasse brute par l'alcool ou l'éther qui dissolvent de préférence la matière huileuse, et pressant le produit solide qui s'en sépare entre des doubles de papier buvard.

La myristine cristallise en aiguilles douées d'un éclat soyeux. L'éther bouillant la dissout en toutes proportions, elle est moins soluble dans l'alcool. Elle fond à 31 degrés.

Sa composition peut s'exprimer à l'aide de la formule

$$\underbrace{C^{90}H^{86}O^{12}}_{\text{Myristine.}} = \underbrace{3\,(C^{28}H^{28}O^{4})}_{\text{Ac. myristique.}} + \underbrace{C^{6}H^{8}O^{6}}_{\text{Glycérine.}} - 6\,HO.$$

PALMITINES.

§ 1283. L'huile de palme est principalement formée par une matière neutre fusible à 50 degrés, que les alcalis dédoublent, sous l'influence de l'eau, en acide palmitique et en glycérine. Cette substance est mêlée dans l'huile de palme avec un ferment qui en opère lentement la saponification à la température ordinaire.

M. Berthelot est parvenu à reproduire artificiellement la palmitine et à démontrer l'identité de ce produit avec la palmitine naturelle.

L'acide palmitique forme, à la manière des acides précédents,

trois combinaisons définies, en réagissant sur la glycérine. Ce sont :

La monopalmitine. $C^{38}H^{38}O^{8} = C^{32}H^{32}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO$,
La dipalmitine... $C^{70}H^{70}O^{12} = 2C^{32}H^{32}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO$,
La tripalmitine... $C^{102}H^{98}O^{12} = 3C^{32}H^{32}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6HO$.

MARGARINES.

§ 1284. Ce composé se rencontre dans un grand nombre de matières grasses de nature animale et d'huiles végétales. Il est le plus souvent accompagné par de l'oléine ou de la stéarine, et dans certains cas par ces deux substances; aussi la préparation de la margarine pure présente-t-elle des difficultés presque insurmontables.

S'agit-il d'extraire la margarine de l'huile d'olive, on la refroidit à une température voisine de zéro, puis on soumet la matière solide qui s'est séparée à l'action de la presse dans des papiers absorbants pour en isoler la majeure partie de l'oléine. On fait fondre de nouveau la matière exprimée, puis on la refroidit lentement, afin de déterminer la séparation d'une nouvelle portion de matière cristalline qu'on soumet à l'expression comme précédemment. Après avoir répété suffisamment ces fusions et ces refroidissements successifs, on dissout le résidu jusqu'à complète saturation dans un mélange bouillant d'alcool et d'éther. On obtient finalement un produit fusible à 49 degrés, qui se transforme complétement par la saponification en acide margarique et glycérine.

On obtiendrait la margarine d'une graisse animale, telle que la graisse humaine ou la graisse d'oie, qui renferme les mêmes principes que l'huile d'olive en employant une méthode entièrement analogue.

Ainsi préparée, la margarine se sépare de ses dissolutions alcooliques sous la forme d'aiguilles incolores. Dans son grand travail sur la synthèse des corps gras, M. Berthelot l'a reproduite artificiellement en faisant agir pendant longtemps, dans des tubes scellés à la lampe et à des températures convenablement élevées, des mélanges d'acide margarique et de glycérine; il a ainsi obtenu deux composés distincts qu'il désigne sous les noms de *monomargarine* et de *trimargarine :* la première de ces combinaisons ré-

sultant de l'action réciproque de 1 molécule d'acide margarique et de 1 molécule de glycérine avec séparation de 2 molécules d'eau; la deuxième résultant de l'action de 3 molécules d'acide margarique et de 1 molécule de glycérine avec séparation de 6 molécules d'eau.

La *monomargarine* s'obtient en chauffant, pendant tout un jour, un mélange d'acide margarique et de glycérine à 200 degrés, soit en le chauffant seulement à 100 degrés, mais en prolongeant le contact pendant plusieurs jours. Au bout de ce temps, on traite le produit de la réaction par la chaux et l'éther; la chaux s'empare de l'acide inaltéré, tandis que l'éther dissout la matière grasse neutre qui s'est formée.

La monomargarine est blanche, entièrement neutre aux réactifs colorés, peu soluble dans l'alcool froid, duquel elle se sépare sous la forme de prismes plats et courts, biréfringents, souvent groupés autour d'un centre commun. Elle fond à 56 degrés et se solidifie à 49.

L'oxyde de plomb la décompose à l'aide de la chaleur, en régénérant de l'acide margarique et de la glycérine.

La composition de la monomargarine est représentée par la formule

$$C^{40}H^{40}O^{8} = C^{34}H^{34}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$$

La *trimargarine* paraît se former en chauffant à 270 degrés, pendant quelques heures, un mélange de monomargarine et d'acide margarique en excès. Ce composé fond à 60 degrés et se solidifie à 52. L'oxyde de plomb le décompose par ébullition avec de l'eau en régénérant de l'acide margarique de la glycérine.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{102}H^{104}O^{12} = 3(C^{34}H^{34}O^{4}) + C^{6}H^{8}O^{6} - 6HO.$$

STÉARINES.

§ 1285. Ce composé se rencontre dans un grand nombre de matières grasses appartenant soit au règne animal, soit au règne végétal; c'est surtout au suif de bœuf ou de mouton qu'on a recours pour la préparation de cette substance.

Pour préparer la stéarine, on prend le suif, matière solide, fusible à une température peu élevée, dans lequel se rencontre en

outre de la margarine et de l'oléine. On le dissout d'abord dans l'éther, qui s'empare de l'oléine, et le résidu solide de stéarine mêlé des deux autres substances est dissous à chaud dans l'alcool. L'alcool s'empare de l'oléine, de la margarine, et aussi d'un peu de stéarine. Par ces dissolutions on purifie la stéarine, mais on ne l'obtient pas séparée de toute matière étrangère, car la stéarine, l'oléine et la margarine ont des propriétés qui les rapprochent tellement, qu'il est impossible de les séparer d'une manière complète.

La stéarine fond à 45 degrés. Abandonnée au refroidissement, elle se prend en une masse solide qui diffère du suif en ce qu'elle a une assez grande tendance à la cristallisation et en ce qu'elle est un peu cassante comme la cire. La stéarine est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool à chaud, mais non à froid. Le véritable dissolvant de cette substance est l'éther.

La stéarine cristallise en paillettes nacrées dépourvues de saveur et qui se laissent facilement réduire en poudre. On peut la distiller sans décomposition dans le vide barométrique; à l'air, elle se décompose sans noircir en donnant de l'acroléine, des hydrocarbures et de l'acide stéarique.

Suivant M. Duffy, le point de fusion du même échantillon de stéarine présenterait des variations fort remarquables qui conduisent à admettre pour ce corps autant de modifications physiques. Ce chimiste a reconnu trois modifications distinctes qui fondent aux températures de 63, 66 et 69 degrés.

Il existe, en outre, de légères différences entre les densités de ces trois modifications.

M. Berthelot a reproduit artificiellement la stéarine par l'union directe de ses parties constituantes, en opérant dans des tubes scellés à la lampe et en faisant intervenir une température plus ou moins élevée. Il a ainsi obtenu la monostéarine, la distéarine et la tristéarine. Cette dernière est identique avec la stéarine naturelle.

La *monostéarine* s'obtient en chauffant à 200 degrés pendant trente-six heures, en vases clos, parties égales de glycérine et d'acide stéarique. Le résidu, traité par un mélange d'éther et de chaux éteinte, cède à cette dernière l'acide stéarique qui n'a pas réagi, tandis que l'éther dissout la matière grasse neutre qui s'est

formée. Il suffit de soumettre ce liquide à l'évaporation pour obtenir la monostéarine à l'état de pureté.

Ce produit fond à 61 degrés et se solidifie à 60 degrés, en formant une masse dure et cassante analogue à la cire.

La monostéarine distille sans s'altérer dans le vide barométrique. Distillée au contact de l'air, elle se décompose avec production d'acide stéarique et d'acroléine. Chauffée sur une lame de platine, elle commence à se volatiliser, jaunit, puis prend feu et brûle avec une flamme blanche très-éclairante, en laissant un charbon qui brûle aisément et sans résidu.

L'oxyde de plomb la saponifie complétement en quelques heures avec le concours de l'eau, en régénérant l'acide stéarique et la glycérine.

Maintenue pendant quelques jours à 100 degrés dans un tube clos avec de l'acide chlorhydrique, la monostéarine se dédouble en acide stéarique et en glycérine.

La composition de la monostéarine est exprimée par la formule

$$C^{42}H^{42}O^{8} = C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$$

La *distéarine* s'obtient :

1°. En maintenant à 100 degrés, pendant plusieurs jours, un mélange de parties égales de glycérine et d'acide stéarique ;

2°. En chauffant ce mélange à 275 degrés pendant sept heures ;

3°. En chauffant à 260 degrés pendant trois heures 1 partie de monostéarine et 3 parties d'acide stéarique ;

4°. Enfin, en chauffant à 200 degrés pendant vingt-quatre heures la stéarine naturelle avec un excès de glycérine.

Quelle que soit la méthode employée pour sa préparation, c'est une matière neutre, blanche, cristallisant sous le microscope en lamelles obliques, aplaties, biréfringentes. Elle fond à 58 degrés, et se solidifie à 55 degrés en une masse dure et cassante, semblable à de la cire. Distillée au contact de l'air, elle se décompose en donnant de l'acide stéarique et de l'acroléine.

L'oxyde de plomb la saponifie complétement dans l'espace de quelques heures à la température de 100 degrés.

Sa composition est exprimée par la formule

$$C^{78}H^{78}O^{12} = 2(C^{36}H^{36}O^{4}) + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$$

La *tristéarine* s'obtient en chauffant la monostéarine à 270 degrés pendant trois heures avec 15 ou 20 fois son poids d'acide stéarique. Il y a élimination d'eau, qui se condense à la partie supérieure du tube. On sépare ce composé de l'excès d'acide stéarique en traitant le résidu par la chaux éteinte et l'éther.

M. Berthelot s'est assuré par des expériences multipliées de l'identité complète de cette substance avec la stéarine naturelle.

La composition de la tristéarine est exprimée par la formule

$$C^{114}H^{110}O^{12} = 3(C^{36}O^{36}O^{4}) + C^{6}H^{8}O^{6} - 6HO.$$

OLÉINES.

§ 1286. On rencontre dans les huiles grasses, à côté de la margarine, une substance liquide qui s'y trouve quelquefois en quantité considérable.

On a proposé diverses méthodes pour l'extraction de cette substance; mais aucune d'elles ne permet de l'obtenir à l'état de pureté. Ce composé jouissant, en effet, de la propriété de dissoudre la margarine, on ne parvient à l'en séparer qu'incomplétement par le froid; et comme bien que l'alcool et les liquides analogues dissolvent l'oléine en plus forte proportion que la margarine, ils dissolvent néanmoins une certaine proportion de cette substance, on ne saurait parvenir à l'isoler par l'action des dissolvants.

L'oléine se saponifiant très-difficilement à froid par les lessives alcalines concentrées, tandis que la margarine et la stéarine se saponifient facilement dans ces circonstances, on peut, en agitant les huiles ou les graisses avec une dissolution concentrée de potasse ou de soude caustique, séparer l'oléine, mais non entièrement débarrassée des principes qui l'accompagnent.

Comme on n'a pu se procurer encore de l'oléine pure, la composition de cette substance nous est inconnue; comme elle fournit néanmoins par la saponification de l'acide oléique et de la glycérine, on est en droit de supposer qu'elle possède une constitution analogue à celle des autres glycérides et que, comme eux, elle doit provenir de l'action de l'acide oléique sur la glycérine avec élimination d'un certain nombre d'équivalents d'eau. Ce qu'il y a de certain, c'est que tout récemment M. Berthelot, en faisant réagir

en vase clos un mélange d'acide oléique et de glycérine, s'est procuré deux substances bien définies qu'il désigne sous les noms de *monoléine* et *dioléine,* qui présentent la plus exacte ressemblance avec l'oléine naturelle et qui offrent comme elle cette résistance remarquable à la saponification.

La composition de ces corps est exprimée par les formules

Monoléine.... $C^{42}H^{40}O^{8} = C^{36}H^{34}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO$,
Dioléine...... $C^{78}H^{74}O^{12} = 2C^{36}H^{34}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO$.

L'oléine naturelle et les oléines artificielles se décomposent à la distillation sèche, en fournissant, outre des produits gazeux, des hydrocarbures liquides, de l'acide sébacique et de l'acroléine.

L'acide sulfurique, au maximum de concentration, la dédouble en acides sulfooléique et sulfoglycérique.

L'acide nitreux la transforme en une substance isomère qu'on désigne sous le nom d'*élaïdine*.

§ 1287. On rencontre dans les huiles grasses siccatives un glycéride liquide comme l'oléine, extrait de l'huile d'olive ou de l'huile d'amandes douces, mais qui en diffère complétement en ce qu'il jouit de la propriété de se résinifier rapidement au contact de l'air, et en ce qu'il demeure liquide lorsqu'on lui ajoute de l'acide hypoazotique. En outre, ces huiles siccatives fournissent par la saponification un acide entièrement différent de l'acide oléique et qui, de même que le glycéride, tend à se résinifier avec la plus grande facilité. De là l'application de l'huile de lin et des différents produits analogues, soit dans la fabrication des vernis, soit dans la peinture à l'huile.

BENZOYCINES.

§ 1288. M. Berthelot s'est assuré que l'acide benzoïque, par sa réaction sur la glycérine, donne naissance à des résultats entièrement semblables aux précédents. Il a obtenu de cette façon deux produits, l'un liquide, l'autre solide, et dont la composition est exprimée par les formules

Monobenzoycine. $C^{20}H^{12}O^{8} = C^{14}H^{6}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO$,
Tribenzoycine... $C^{48}H^{20}O^{12} = 3C^{14}H^{6}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6HO$.

§ 1289. Ces synthèses de corps gras neutres, exécutées par M. Berthelot, d'une part, et la séparation des corps gras naturels, d'une autre part, en acides gras et glycérine avec fixation d'un certain nombre d'équivalents d'eau, établissent un rapprochement très-digne d'intérêt entre ces composés et les éthers, et viennent vérifier après plus de quarante années l'hypothèse remarquable établie par M. Chevreul. En effet, ces deux sortes de composés se forment, par l'union directe des acides et de l'alcool, ou des acides et de la glycérine, avec séparation des éléments de l'eau. Dans les deux cas, les corps produits sont neutres, et les propriétés de l'acide qu'ils renferment sont entièrement masquées; en outre, ils reproduisent, par les procédés les plus variés, l'acide et l'alcool ou la glycérine, en fixant les éléments de l'eau.

L'action de l'ammoniaque change de même en amides ces deux classes de corps.

De plus, des réactions directes et réciproques établissent l'équivalence de la glycérine et de l'alcool vis-à-vis des acides; on peut, en effet, à volonté, soit décomposer certains éthers par la glycérine et produire un véritable corps gras, soit décomposer un corps gras neutre par l'alcool et former un éther.

Néanmoins, si la glycérine se rapproche de l'alcool par la nature des combinaisons auxquelles les acides donnent naissance dans leur contact avec cette substance, la formule de ces mêmes composés et de plus l'existence de plusieurs combinaisons neutres entre la glycérine et un même acide établissent entre la glycérine et l'alcool une différence entièrement comparable à celle que l'acide phosphorique et l'acide citrique présentent à l'égard des acides azotique et acétique. En effet, tandis que l'alcool ne forme qu'une seule série de combinaisons neutres avec les acides, la glycérine produit trois séries parfaitement distinctes.

La première de ces séries, qui comprend la monoacétine, la monobutyrine, la monostéarine, etc., correspond aux éthers par ses formules, et résulte comme eux de l'action réciproque de l'acide et de la glycérine avec élimination de 2 équivalents d'eau.

La deuxième série, qui comprend la diacétine, la dibutyrine, etc., n'a point de correspondants parmi les éthers.

Enfin la troisième série, qui résulte de l'union de 3 équivalents d'acide et de 1 équivalent de glycérine avec élimination de 6 équi-

valents d'eau, paraît identique avec les corps gras naturels dont les différents termes possèdent la composition et les propriétés.

Si nous admettons donc avec M. Wurtz que la glycérine dérive de 3 molécules d'eau dans lesquelles le carbure d'hydrogène C^6H^5 occupe la place de 3 molécules d'oxygène, de telle sorte qu'on ait

Eau.	Glycérine.
$\left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\} O^2 \\ \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\} O^2 \\ \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\} O^2 \end{array}\right\} = H^6O^6,$	$\left.\begin{array}{l} H \quad\quad\quad O^2 \\ H(C^6H^5)O^2 \\ H \quad\quad\quad O^2 \end{array}\right\} = C^6H^8O^6,$

Ce produit deviendra dès lors un alcool tribasique, susceptible d'échanger tout ou partie de son hydrogène pour des groupements déterminés, et par suite capable de former avec un même acide trois groupes d'éther définis, résultats qui ont été réalisés de la manière la plus heureuse et la plus féconde par M. Berthelot, et qu'on peut formuler de la manière suivante, en considérant simplement ici comme cas particuliers les chlorhydrines, les acétines et les stéarines :

Ier groupe.	IIe groupe.	IIIe groupe.
Monochlorhydrine.	Dichlorhydrine.	Trichlorhydrine.
$H \quad O^2$ (C^6H^5) $H \quad O^2$ Cl	$H \quad O^2$ (C^6H^5) Cl Cl	C^6H^5 Cl Cl Cl
Monoacétine.	Diacétine.	Triacétine.
$C^4H^3O^2 \quad O^2$ $H \quad (C^6H^5)O^2$ $H \quad O^2$	$C^4H^3O^2 \quad O^2$ $C^4H^3O^2(C^6H^5)O^2$ $H \quad O^2$	$C^4H^3O^2 \quad O^2$ $C^4H^3O^2(C^4H^5)O^2$ $C^4H^3O^2 \quad O^2$
Monostéarine.	Distéarine.	Tristéarine.
$C^{36}H^{35}O^2 \quad O^2$ $H \quad (C^6H^5)O^2$ $H \quad O^2$	$C^{36}H^{35}O^2 \quad O^2$ $C^{36}H^{35}O^2(C^6H^5)O^2$ $H \quad O^2$	$C^{36}H^{35}O^2 \quad O^2$ $C^{36}H^{35}O^2(C^6H^5)O^2$ $C^{36}H^{35}O^2 \quad O^2$

La glycérine, alcool triatomique, doit également donner trois

séries d'ammoniaques qui seraient représentées par les formules

$$\begin{array}{lll} H & O^2 & \\ H(C^6H^5) & O^2 & = C^6H^9AzO^4, \\ H & AzH & \end{array} \qquad \begin{array}{lll} H & O^2 & \\ H(C^6H^5) & AzH & = C^6H^{10}Az^2O^2, \\ H & AzH & \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} H & AzH & \\ H(C^6H^5) & AzH & = C^6H^{11}Az. \\ H & AzH & \end{array}$$

La réalisation de ces produits doit s'effectuer de la manière la plus facile en faisant usage de la méthode de M. Hofmann, c'est-à-dire par l'action réciproque en vases clos d'une dissolution alcoolique d'ammoniaque et des diverses chlorhydrines.

CÉTINE.

§ 1290. Tous les corps gras naturels ne sont pas formés par des combinaisons glycériques. En effet, on rencontre dans les cavités de la tête d'un grand nombre de cétacés, une substance blanche, cristalline, connue sous le nom de *blanc de baleine* ou de *spermaceti*, qui renferme une grande quantité d'un principe cristallisable désigné sous le nom de *cétine*.

On peut facilement isoler ce dernier en traitant le blanc de baleine brut par l'alcool, afin d'enlever les matières huileuses. On fait ensuite cristalliser le résidu dans l'alcool absolu et bouillant. Il se dépose par le refroidissement de la liqueur en paillettes nacrées, fusibles à 49 degrés.

Lorsqu'on soumet la cétine à la distillation à l'abri du contact de l'air, elle passe entièrement inaltérée à la température de 360 degrés. Au contact de ce fluide, la décomposition de la cétine est complète; il y a formation d'acide éthalique et de cétène.

Les alcalis dedoublent la cétine en acide éthalique et en éthal, avec le concours de l'eau. Nous avons mis à profit cette propriété pour la préparation de ce produit. Les acides donnent naissance à des résultats semblables sous l'influence de la chaleur.

L'acide azotique attaque lentement la cétine à l'aide de la chaleur avec dégagement de vapeurs nitreuses. Il se produit dans cette circonstance les mêmes acides que ceux qu'on obtient avec le suif, l'huile d'olive et les différents corps gras.

La composition de la cétine est représentée par la formule

$$C^{64}H^{64}O^{4} = C^{32}H^{31}O^{3}, C^{32}H^{33}O.$$

FABRICATION DES BOUGIES.

§ 1291. On emploie depuis un certain nombre d'années à la fabrication des bougies le mélange d'acides margarique et stéarique, qu'on sépare par la saponification des corps gras neutres, à la place de la cire qui servait autrefois à cet usage.

Pour opérer cette saponification, on peut employer soit l'intervention des alcalis, soit l'intervention des acides, soit l'action de la chaleur en présence de l'eau.

Pendant longtemps le premier procédé a été exclusivement appliqué à l'extraction du mélange d'acides stéarique et margarique. A cet effet, on faisait bouillir le corps gras neutre avec un mélange en proportions convenables de chaux caustique et d'eau. On produisait de la sorte un savon calcaire, insoluble, qu'on débarraissait des matières étrangères par des lavages multipliés et qu'on décomposait ensuite au moyen de l'acide sulfurique étendu.

Aujourd'hui l'on peut extraire ces acides gras d'une manière beaucoup plus économique, soit en combinant l'action des acides et la distillation, soit en faisant usage de la distillation seule dans un courant de vapeur d'eau surchauffée. Ces deux derniers cas présentent cet avantage qu'on peut employer les graisses les plus communes, telles que celles des abattoirs, des épluchures de suif, des eaux de lavages des vaisselles et des graisses extraites des eaux provenant du lavage des laines.

On introduit ces matières dans de grandes chaudières chauffées à la vapeur, en y ajoutant une quantité d'acide sulfurique concentré dont le poids varie de 6 à 15 pour 100, suivant la nature des corps gras dont on fait usage. La température du mélange est portée à plus de 100 degrés et l'opération prolongée pendant quinze à vingt heures. Au bout de ce temps, la matière, en partie saponifiée, se sépare et vient former une couche huileuse à la surface du liquide. On lave cette couche, puis on la soumet à la distillation dans de vastes alambics, sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau qui traverse des tubes chauffés au rouge où elle est soumise à une température de 350 à 400 degrés. Cette vapeur

surchauffée est injectée au fond de l'appareil distillatoire, où elle arrive par une espèce de pomme d'arrosoir qui sert à la diviser.

Les produits condensés se séparent ordinairement de l'eau d'une manière immédiate; quelquefois, néanmoins, ils s'y émulsionnent pendant quelques instants.

Les premiers produits distillés sont ordinairement colorés par une sorte d'écume qu'entraîne le courant de vapeur; ceux qui viennent ensuite sont complétement incolores.

Dans la fabrique de M. Wilson, à Londres, les corps gras neutres sont soumis à la distillation, en présence d'un courant de vapeur d'eau surchauffée, sans intervention d'acide sulfurique. On recueille alors dans les récipients un liquide aqueux que surnage une matière huileuse. Cette dernière se concrète par le refroidissement. Quant à la liqueur aqueuse, elle retient en dissolution la glycérine, qu'on peut en séparer par l'évaporation.

Quelle que soit la méthode qu'on ait employée, le mélange d'acides gras est soumis à l'action de la presse, afin d'en séparer la majeure partie de l'acide oléique. Ce dernier est recueilli dans une cuve, où par un abaissement de température on obtient des dépôts de matière solide qui sont ajoutés aux acides gras provenant d'une autre fabrication.

La pression à froid étant terminée, on procède à une deuxième pression qui se fait cette fois à chaud dans une presse hydraulique horizontale, munie de plaques en fer forgé qu'on chauffe au moyen de la vapeur. Cette deuxième pression détermine l'écoulement d'une nouvelle quantité d'acide oléique.

Les tourteaux blancs qui résultent de cette seconde pression sont un mélange d'acide stéarique et d'acide margarique; on les porte dans une cuve de bois blanc munie à son fond d'un serpentin de plomb. On leur fait subir alors un premier lavage avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique, puis un deuxième lavage à l'eau douce, à laquelle on ajoute des blancs d'œufs battus; on porte enfin lentement la masse à la température de l'ébullition.

L'albumine en se coagulant entraîne mécaniquement toutes les impuretés que le corps gras pouvait tenir en suspension; on obtient alors une matière incolore et limpide, qui se trouve dans un état de pureté suffisant pour être employée directement à la fabrication des bougies.

A cet effet le mélange d'acides margarique et stéarique est versé à l'état liquide dans des moules cylindriques terminés à l'une de leurs extrémités par une sorte de cuvette et à l'autre par une partie conique. L'axe de ce moule est formé par une mèche de coton tressée, fortement imprégnée d'une dissolution d'acide borique qui, en faisant incliner la mèche, facilite tout à la fois la combustion et réduit les cendres à un très-petit volume en les vitrifiant.

Le moulage des acides gras présente d'assez grandes difficultés. Pour réussir, il faut faire fondre complétement la matière et laisser la température s'abaisser graduellement en remuant le corps gras, afin de troubler sa cristallisation. Quand il a acquis la consistance d'une pâte liquide, on le fait couler dans les moules qui ont été portés à une température voisine de celle du point de fusion de la matière grasse. Les acides gras, passant rapidement de l'état liquide à l'état solide, ne cristallisent point et se moulent exactement sur la paroi interne du moule en présentant une surface parfaitement lisse.

Dans quelques fabriques, on ajoute à la matière grasse 2 ou 3 pour 100 de cire avant de la couler dans les moules, cette addition ayant pour but d'empêcher la cristallisation et de rendre les bougies moins friables.

SAVONS.

§ **1292.** Les savons, que connaissaient les anciens ainsi que le prouvent les écrits de Pline, sont de véritables sels résultant de la combinaison des acides gras avec les divers oxydes métalliques. Les savons à base de potasse, de soude et d'ammoniaque sont seuls solubles dans l'eau; les autres sont insolubles dans ce liquide et peuvent s'obtenir par la méthode des doubles décompositions. Les savons de potasse et de soude sont, en outre, solubles dans l'alcool et l'éther; les autres, sauf quelques rares exceptions, ne s'y dissolvent pas. Les savons à base de potasse et de soude sont les seuls dont on fasse usage dans les arts. Leur consistance est d'autant plus grande que le point de fusion de la matière grasse qui entre dans leur composition est plus élevé; de plus, l'expérience nous apprend qu'avec une même matière grasse, la soude forme des savons beaucoup plus durs que la potasse.

Les savons durs, ou à base de soude, se préparent avec l'huile d'olive, le suif et diverses autres graisses. En France, on fait généralement usage d'huile d'olive; on emploie le suif, au contraire, en Angleterre, ainsi que dans le nord de l'Europe et de l'Amérique.

Les savons mous s'obtiennent au moyen des huiles de graines, telles que celles de lin, de chènevis, de colza; on en prépare également avec l'axonge. Ces savons présentent une couleur d'un vert noirâtre, qu'on leur donne soit au moyen du sulfate de cuivre, ou de la dissolution sulfurique d'indigo, soit à l'aide d'un mélange de sulfate de fer, de noix de galle et de campêche; en général, les huiles siccatives donnent des savons plus mous que les huiles non siccatives.

Les savons durs sont employés aux opérations du savonnage. Les savons verts et noirs sont principalement employés pour le foulage et le dégraissage des étoffes de laine. Les savons de toilette se préparent de la même manière que les savons blancs, seulement on évite l'emploi d'un excès d'alcali; on ajoute, en outre, de petites quantités d'huiles essentielles qui servent à les aromatiser.

On obtient des savons transparents, incolores ou colorés, en dissolvant du savon ordinaire bien desséché dans de l'alcool. On maintient le mélange à une douce chaleur, jusqu'à ce que la masse soit parfaitement limpide; on arrête alors le feu; on laisse déposer, puis, au bout de quelques heures, on coule la masse liquide dans des mises en fer-blanc. Ce savon n'acquiert pas immédiatement une transparence parfaite; celle-ci n'atteint son maximum que lorsque le produit est parfaitement sec.

Le savon le plus estimé dans les arts est le savon de Marseille. On le prépare avec des huiles d'olive auxquelles on ajoute quelques centièmes d'huile d'œillette et des soudes caustiques. Les huiles qui conviennent le mieux pour la fabrication de ce savon, sont celles qui possèdent le moins de couleur et contiennent le plus de margarine. Les huiles fraîches fournissent également de meilleurs résultats que les huiles anciennes.

On emploie deux qualités de soude, l'une caustique marquant de 33 à 36 degrés à l'alcalimètre de Decroizilles, l'autre, dite *soude salée*, est mélangée d'une forte proportion de sel marin.

Pour préparer le savon, on introduit dans de grandes chaudières, que l'on remplit au quart environ, des lessives faibles que l'on porte à l'ébullition et dans lesquelles on fait arriver graduellement la matière grasse, en ayant soin d'agiter continuellement le mélange. On ajoute ensuite successivement de la lessive faible et de l'huile jusqu'à ce que la chaudière soit suffisamment chargée. On obtient de la sorte une émulsion renfermant un excès de matière grasse dans une liqueur ne renfermant que très-peu d'alcali libre, mélange qu'on ne peut maintenir uniforme que par un brassage continuel. On y introduit ensuite une lessive plus concentrée, dont l'objet est de convertir le savon avec excès de matière grasse en un savon avec excès d'alcali qui est beaucoup plus soluble. Cette opération, qu'on désigne sous le nom d'*empâtage*, exige en moyenne vingt-quatre heures pour s'accomplir d'une manière complète. On procède alors à l'opération du *relargage* dont le but est de rendre le savon plus alcalin et de le séparer des lessives. A cet effet, on ajoute des soudes salées en agitant continuellement. La pâte homogène et visqueuse se transforme bientôt en grumeaux qui viennent se rassembler à la surface. Après avoir fait écouler la lessive, on travaille la pâte avec des pelles pour la rendre homogène; on la coule dans des mises; puis, après complet refroidissement, on la débite en morceaux.

On connait deux sortes de savons, le savon blanc et le savon marbré. Pour obtenir le premier, on délaye la pâte à une température peu élevée dans des lessives faibles et on l'abandonne au repos; les savons d'alumine et de fer se déposent au fond; on enlève alors le savon blanc qui surnage et on le porte dans des mises. Pour obtenir le savon marbré, on ajoute moins de lessive; les savons d'alumine et de fer qui présentent une coloration d'un bleu verdâtre, ne se déposent plus alors complétement et se séparent en petites veines qui se disséminent dans toute la masse, simulant ainsi les veines du marbre ordinaire. Les savons marbrés renferment de 30 à 35 pour 100 d'eau en maximum, tandis que les savons blancs en renferment de 40 à 60 pour 100.

On comprend dès lors tout l'avantage qu'a le consommateur d'acheter des savons marbrés, puisqu'à poids égal ils renferment plus de matière utile.

Les acides minéraux, même étendus d'eau, décomposent les

savons, s'emparent de leur base et mettent en liberté les acides gras qui viennent nager à la surface de la liqueur.

On met cette action à profit pour déterminer la quantité de matière grasse contenue dans un savon. A cet effet, on pèse exactement 10 grammes de matière sèche que l'on traite par un excès d'acide chlorhydrique bouillant, en ayant soin d'ajouter un poids déterminé de cire; la matière grasse vient alors se rassembler à la surface du liquide sous la forme d'une couche huileuse qui se concrète par le refroidissement; on la lave, on la dessèche, puis on la pèse. En retranchant du poids obtenu le poids de la cire ajoutée, on obtient celui de la matière grasse qui entre dans la composition du savon.

Pour déterminer la quantité d'eau contenue dans un savon, on le divise en raclures très-minces dont on pèse 5 grammes, que l'on soumet dans un courant d'air à l'action d'une température de 100 degrés, jusqu'à ce que la matière n'éprouve plus de perte de poids; on détermine alors le poids de la substance sèche. La différence entre la première et la dernière pesée fait connaître la quantité d'eau qui s'est dégagée par l'évaporation.

Quant à la proportion d'alcali contenue dans un savon, on peut facilement la déterminer à l'aide d'un essai alcalimétrique.

SOIXANTIÈME LEÇON.

MATIÈRES ANIMALES.

Principes immédiats azotés du sang, de l'œuf, du lait, des graines, etc. — Fibrine, albumine, vitelline, caséine, glutine, légumine, amandine. = Produits extraits des tissus, des cartilages, des os, etc. — Chondrine, gélatine. — Dérivés de la gélatine et des composés protéiques. — Glycocolle, leucine. = Principes immédiats de la bile. — Acide taurocholique. — Acide cholique. — Acide hyocholique. — Acide cholalique. — Acide choloïdique. — Taurine. — Cholestérine. Acide lithofellique. = Principes immédiats de l'urine. — Urée. — Généralités sur les urées. — Acide hippurique. — Acide urique. — Allantoïne. — Dérivés de l'acide urique. — Alloxane. — Alloxantine. — Acide thionurique. — Murexane. — Murexide. = Principes immédiats de la chair des animaux.—Créatine. — Créatinine. — Sarcosine. — Acide inosique.

MATIERES ANIMALES.

§ 1293. Je terminerai ces leçons en vous exposant d'une manière sommaire l'histoire des principaux produits azotés de l'économie des animaux et des végétaux, soit qu'ils jouent un rôle plus ou moins important dans l'accomplissement des phénomènes de la vie, soit qu'élaborés sous l'influence de la force vitale, ils soient rejetés au dehors comme produits d'excrétion.

Jusqu'à présent, il ne nous a été permis de reproduire artificiellement que ces derniers; quant aux substances organisées proprement dites, il ne nous a été possible d'en refaire aucune, résultat qui se comprend aisément, si l'on songe à l'énorme différence qui existe entre nos procédés de laboratoires et ceux que la nature met en œuvre. En effet, les modifications que les matières éprouvent dans l'économie vivante ont lieu dans des appareils spéciaux, qu'on ne saurait séparer de l'être organisé pour étudier les réactions qui s'y s'accomplissent, sans changer complétement les conditions où elles se produisent dans l'être vivant. Enfin, tandis que les réactions de nos laboratoires s'accomplissent dans des vases inat-

taquables qui n'interviennent pas dans le phénomène; dans les êtres organisés les réactions s'effectuent dans des appareils dont la matière influe le plus souvent dans la production de ces phénomènes, et vient ainsi leur donner un caractère tout spécial.

Nous allons passer successivement en revue les substances les plus importantes et les mieux connues du règne animal, en nous contentant de décrire leurs propriétés les mieux définies.

Ces substances, qui appartiennent à l'organisation, qui sont assimilables, et par conséquent nutritives, sont neutres et incristallisables. Extraites des plantes ou des animaux, elles présentent une identité parfaite.

Ces matières sont peu nombreuses et présentent plus d'intérêt au point de vue physiologique qu'au point de vue chimique.

Le poids de leur molécule est très-élevé; par suite, elles sont très-altérables et susceptibles d'éprouver des modifications sans nombre.

Chauffées fortement au contact de l'air, elles s'enflamment et répandent une odeur fort désagréable. A la distillation, elles fournissent des huiles douées de propriétés basiques, du carbonate d'ammoniaque en abondance, et laissent pour résidu un charbon caverneux et brillant.

Exposées à l'action simultanée de l'air et de l'eau, ces matières s'altèrent profondément et se réduisent en des composés plus simples; il se développe, en outre, une odeur infecte : de là le nom de *fermentation putride* donné à cette décomposition.

Les acides et les alcalis réagissent sur ces différents composés et les transforment en des produits identiques, quelle que soit celle de ces matières sur laquelle on opère.

L'acide chlorhydrique concentré les dissout à l'aide d'une douce chaleur, en prenant une coloration bleue-violacée tout à fait caractéristique.

M. Mulder, en se fondant sur l'action que la potasse et la soude en dissolution exercent sur elles, a été conduit à les considérer comme formées d'un radical commun, qui, associé à des sels et à des proportions variables de soufre et de phosphore, constituerait l'*albumine*, la *fibrine*, la *caséine*. Tous les chimistes sont loin d'être d'accord sur cette manière de voir.

PRINCIPES IMMÉDIATS AZOTÉS DU SANG, DE L'OEUF, DU LAIT, DES GRAINES, ETC.

§ 1294. Le fluide le plus important de l'économie, le sang, se sépare, lorsqu'on l'abandonne à lui-même, en deux parties distinctes : l'une liquide, et d'un jaune pâle, à laquelle on donne le nom de *sérum ;* l'autre, molle et de couleur rouge, qu'on désigne sous le nom de *caillot*. Ce dernier renferme une substance globuleuse, ainsi qu'un principe affectant la forme de fibres déliées auquel on donne le nom de *fibrine ;* le premier tient en dissolution un produit désigné sous le nom d'*albumine*. Cette albumine se rencontre dans l'œuf de tous les animaux accompagnée d'une variété particulière, la *vitelline*. Cette albumine existe également dans les graines de toutes les plantes, où l'accompagne souvent un produit analogue, sinon identique, à la fibrine du sang. Enfin dans le lait on trouve un troisième principe doué d'une composition identique, auquel on donne le nom de *caséine*.

Nous allons examiner successivement ces différents produits.

FIBRINE.

§ 1295. C'est l'un des principes les plus importants du sang : c'est lui qui détermine sa coagulation.

A l'état de pureté, la fibrine est d'un blanc légèrement grisâtre, lorsqu'elle est humide ; à l'état sec, elle est jaunâtre, cornée, dure, diaphane, tantôt jaune ou grisâtre, et se réduit facilement en poudre par la trituration.

Chauffée à l'air, elle s'enflamme. Distillée en vases clos, elle se détruit complétement.

La fibrine est insoluble dans l'eau froide ou chaude. Mise en contact avec de l'eau froide, elle se gonfle et reprend son élasticité première. Par une ébullition prolongée avec de l'eau, la fibrine se dissout partiellement ; l'eau entraînée à l'état de vapeur retient de l'ammoniaque.

La fibrine décompose rapidement l'eau oxygénée ; la caséine et l'albumine ne produisent pas cet effet.

L'acide sulfurique étendu, mis en contact avec la fibrine fraîche, s'y unit ; il la dissout à l'aide de l'ébullition ; la liqueur évaporée laisse un produit gommeux renfermant une forte proportion d'azote.

L'acide azotique à froid s'unit pareillement à la fibrine. Si l'on fait intervenir la chaleur, la fibrine est décomposée. Le produit principal de cette réaction est une matière jaune, désignée sous le nom d'*acide xanthoprotéique,* qu'on pourrait encore produire en soumettant au même traitement la caséine ou l'albumine.

L'acide acétique concentré, mis en contact avec la fibrine, la gonfle et la convertit en une gelée qui se dissout assez bien dans l'eau chaude.

L'acide chlorhydrique concentré gonfle également la fibrine à froid, puis la dissout en prenant une couleur d'un bleu violet foncé.

L'eau contenant $\frac{1}{1000}$ d'acide chlorhydrique gonfle encore la fibrine et la transforme en une sorte de gelée qui présente un volume beaucoup plus considérable que celui de la fibrine employée.

L'eau acidulée par de l'acide bromhydrique produit le même effet.

L'eau contenant une petite quantité d'acide acétique donne un résultat semblable, seulement l'action est beaucoup plus lente.

Si l'on ajoute à ces mélanges une petite quantité de *gasterase,* substance azotée qu'on rencontre dans le suc gastrique et qui se comporte à la manière des ferments, la fibrine disparaît promptement. Cette expérience permet de se rendre compte de la dissolution des matières fibrineuses dans l'acte de la digestion.

La fibrine se dissout dans une dissolution étendue de potasse caustique; l'acide acétique, ajouté en léger excès, précipite la fibrine douée de sa composition primitive.

A une température de 36 à 40 degrés, 300 parties de fibrine fraiche se dissolvent facilement dans une liqueur composée de

Nitrate de potasse............	50
Soude caustique.............	3
Eau.......................	300

On obtient de la sorte un liquide coagulable par la chaleur et reproduisant les principales propriétés de l'albumine.

Le tannin s'unit à la fibrine en formant une masse imputrescible qui devient très-dure par la dessiccation. La solution de la fibrine dans la potasse est précipitée par le sublimé corrosif, le sulfate de cuivre et l'acétate de plomb.

La formule qui représente le mieux la composition de la fibrine est la suivante :

$$C^{48} H^{36} Az^{6} O^{16}.$$

Pour préparer cette matière, il suffit d'agiter du sang avec un petit balai au moment où il vient d'être tiré de la veine d'un animal ; la fibrine s'y attache bientôt sous la forme de longs filaments. qu'on lave ensuite à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, afin d'enlever complétement la matière colorante. Par des traitements réitérés à l'aide de l'alcool et de l'éther, on parvient à la débarrasser complétement de la matière grasse qui l'accompagne.

La fibrine se trouve non-seulement dans le sang, mais encore dans la chair des animaux. On la trouve également dans les graines des céréales et dans les sucs retirés de certaines plantes.

A côté de la fibrine on rencontre dans le caillot une matière globuleuse désignée sous le nom de *globuline*, qu'on isole au moyen d'une dissolution de sulfate de soude qui ne la dissout pas, et dans laquelle elle se conserve intacte.

ALBUMINE.

§ 1296. Cette matière existe sous deux formes distinctes : liquide, telle qu'on la rencontre dans les fluides de l'économie animale; solide et insoluble, comme dans le blanc d'œuf cuit.

L'albumine se trouve à l'état de dissolution dans le sang, peut-être combinée avec la soude; néanmoins, en ajoutant de l'acide acétique au sérum pour saturer l'alcali, il ne se précipite pas d'albumine.

L'albumine existe encore dans le blanc d'œuf, mais elle paraît différente de celle qui est contenue dans le sérum; et, en effet, tandis que cette dernière n'est coagulée ni par l'éther ni par l'essence de térébenthine, la première l'est complétement.

On la rencontre également dans le chyle, dans la lymphe, dans la liqueur amniotique, etc., et généralement dans les différents liquides de l'économie.

Évaporées dans le vide, les dissolutions d'albumine abandonnent cette substance sous la forme d'une masse transparente, amorphe, fendillée, légèrement jaunâtre et dépourvue de saveur.

L'albumine liquide commence à se coaguler vers 65 degrés, à

75 degrés la coagulation est complète; si la dissolution est très-étendue, elle ne se prend pas en une masse cohérente : il se sépare seulement des flocons qui viennent se rassembler à la surface sous forme d'écume. Cette propriété rend suffisamment compte du rôle que joue l'albumine dans la clarification des liquides de nature organique.

L'alcool coagule l'albumine à la manière de la chaleur.

L'albumine coagulée, chauffée au milieu de l'eau à 150 degrés environ, dans des tubes fermés, se dissout complétement en formant un liquide qui ne possède plus la propriété de se coaguler.

Soumis à la distillation sèche, l'albumine donne de l'eau, du carbonate, du sulfhydrate et du cyanhydrate d'ammoniaque, une huile d'une odeur infecte qui renferme des bases ammoniacales; on obtient, en outre, un abondant dépôt d'un charbon caverneux et brillant pour résidu.

Abandonnée à elle-même, l'albumine se décompose spontanément en donnant des produits nombreux; il se manifeste, en outre, cette odeur repoussante qu'on observe dans la fermentation des substances animales.

Quelques acides forment avec l'albumine des combinaisons entièrement insolubles. Exemples : acides métaphosphorique, azotique, sulfurique.

L'acide chlorhydrique concentré dissout l'albumine en développant cette couleur bleue-violette si caractéristique.

Une solution concentrée de potasse ou de soude forme avec l'albumine une combinaison qui présente l'aspect d'une gelée, et se dissout complétement dans l'eau pure. Chauffée avec une dissolution de ces alcalis, il se dégage de l'ammoniaque, et il se produit des composés acides qui restent unis à la matière alcaline.

Par l'addition d'une petite quantité de substances alcalines, l'albumine acquiert les caractères de la caséine.

La baryte, la strontiane et la chaux forment avec cette matière des composés insolubles qui, par la dessiccation, acquièrent une dureté comparable à celle de la pierre.

Lorsqu'on fait agir la pile sur le blanc d'œuf qui contient une quantité notable de sel marin, ce dernier se décompose. Il en résulte de l'acide chlorhydrique qui se réunit au pôle positif, et de

la soude qui forme au pôle négatif, avec l'albumine, une combinaison gélatineuse analogue au mucus.

Lorsqu'on mêle l'albumine avec certains sels métalliques et qu'on ajoute ensuite une quantité de potasse supérieure à celle qui serait nécessaire pour décomposer le sel, l'oxyde forme une combinaison soluble avec l'albumine. Exemple : sels de fer ou de cuivre avec albumine et potasse.

L'albumine forme avec le bichlorure de mercure une combinaison complétement insoluble. Aussi l'albumine est-elle le meilleur antidote dans les cas d'empoisonnement par le sublimé corrosif.

Le prussiate jaune de potasse précipite immédiatement en blanc la solution de l'albumine dans des liqueurs acides; si la liqueur est alcaline, le précipité n'apparaît qu'après la neutralisation.

L'infusion de noix de galle précipite abondamment l'albumine de sa dissolution aqueuse.

L'albumine évaporée dans le vide et amenée à l'état sec peut être maintenue quelque temps à 100 degrés et se dissoudre ensuite complétement dans l'eau.

Lorsque l'albumine alcaline est abandonnée à elle-même, elle se décompose, répand une odeur fétide, et l'on voit se développer au milieu de la masse une multitude d'animalcules. Si l'on acidule légèrement la liqueur, on y voit apparaître des corpuscules arrondis qui constituent les premiers rudiments d'un végétal connu sous le nom de *Penicillium glaucum*.

L'albumine coagulée et l'albumine soluble possèdent exactement la même composition; c'est probablement une modification isomérique. Elle possède en outre sensiblement la même composition que la fibrine, et peut, comme elle, être représentée par la formule

$$C^{48} H^{36} Az^{6} O^{16}.$$

L'albumine se rencontre non-seulement dans les animaux, mais encore dans les plantes. Sa composition et ses propriétés sont identiques à celles de l'albumine animale.

On peut se procurer de l'albumine pure en triturant le blanc d'œuf dans un mortier avec de l'eau et filtrant la dissolution; on sépare ainsi l'albumine des membranes qui l'accompagnent; la liqueur filtrée est précipitée par l'alcool; on fait digérer ensuite le dépôt dans l'éther, qui enlève la matière grasse.

VITELLINE.

§ 1297. C'est la matière azotée contenue dans le jaune d'œuf. On l'en extrait facilement en traitant le jaune d'œuf cuit débarrassé de ses membranes et grossièrement pulvérisé par l'éther, qui le dépouille de sa matière grasse. Après épuisement complet, il reste une substance d'un beau blanc facile à réduire en poudre. Pour l'obtenir à l'état soluble, il suffit de délayer dans beaucoup d'eau du jaune d'œuf frais et d'attendre que la liqueur se soit éclaircie. La liqueur surnageante se coagule entre 70 et 75 degrés, à la manière de l'albumine ordinaire.

Cette matière, qui diffère de l'albumine par quelques propriétés, en possède exactement la composition.

MM. Fremy et Valenciennes ont trouvé dans le jaune d'œuf des poissons cartilagineux une substance différente de la vitelline au point de vue des propriétés, mais présentant sensiblement la même composition, qu'ils désignent sous le nom d'*ichthidine*. Ils ont également signalé dans les œufs d'autres poissons une substance particulière, à laquelle ils ont donné le nom d'*ichthuline*.

Ces différents produits renferment en moyenne :

Carbone	52,5
Hydrogène	7,1
Azote	16,0
Oxygène	25,4
	100,0

CASÉINE.

§ 1298. Cette matière se rencontre dans le lait accompagnée de lactose, de diverses matières grasses qui constituent le beurre et de différents sels.

La caséine s'obtient pure en ajoutant de l'acide sulfurique étendu à du lait récent et chauffé ; elle se sépare alors sous forme de flocons volumineux qu'on pétrit à plusieurs reprises dans l'eau pure. On dissout ensuite la caséine dans une solution concentrée de carbonate de soude.

La liqueur étant abandonnée au repos, le beurre vient à la surface, surtout si l'on opère dans des vases larges et plats, et l'on

obtient une liqueur limpide contenant la caséine en dissolution; l'addition ménagée d'acide sulfurique détermine la séparation de cette dernière, qu'on purifie par des traitements convenables avec l'eau, l'alcool et l'éther.

On peut l'obtenir plus simplement en versant dans du lait bouillant quelques gouttes de vinaigre qui en déterminent la coagulation instantanée. On extrait la caséine pure du coagulum en le lavant à l'eau, puis l'épuisant par l'alcool et l'éther.

La caséine pure est à peine soluble dans l'eau. Même après avoir été séchée à 140 degrés, elle rougit le papier bleu de tournesol.

Elle se décompose à la distillation sèche et donne les mêmes produits que l'albumine et la fibrine.

Lorsqu'on évapore une dissolution de caséine, il se forme à la surface du liquide une pellicule blanche; c'est elle qu'on aperçoit à la surface du lait lorsqu'on le chauffe.

L'alcool coagule une solution de caséine. Si l'on porte la liqueur à l'ébullition, une portion de la caséine se dissout.

La caséine forme avec la potasse et la soude des combinaisons solubles; avec la baryte, la strontiane et la chaux des combinaisons insolubles.

Le tannin précipite abondamment la caséine de ses dissolutions.

La caséine abandonnée au contact de l'air et de l'eau éprouve une décomposition complète; une odeur fétide se dégage et l'on obtient comme produit principal de cette espèce de fermentation une matière désignée sous le nom d'*aposépédine*. Cette substance se forme également par l'action des acides et des alcalis sur la fibrine, l'albumine et la caséine.

La caséine possède exactement la même composition que l'albumine. On peut, comme pour ces derniers, la représenter par la formule

$$C^{48} H^{36} Az^{6} O^{6}.$$

GLUTINE.

§ 1299. Lorsqu'on malaxe de la pâte faite avec de la farine de froment sous un filet d'eau, la fécule se trouve entraînée, de même que les substances solubles, dans l'eau, et l'on obtient comme résidu une substance d'un gris jaunâtre, élastique, douée

d'une odeur fade particulière, à laquelle on a donné le nom de *gluten*.

Si l'on fai bouillir avec de l'alcool ce dernier produit, qui est principalement formé d'une matière analogue à la fibrine du sang, ce véhicule retient en dissolution une matière qu'il abandonne par l'évaporation. Cette matière est la *glutine* impure; elle se trouve souillée par une quantité plus ou moins abondante d'une matière grasse dont on la débarrasse au moyen de l'éther.

Cette matière se rencontre en plus ou moins forte proportion dans les différentes céréales. Comme les substances précédentes, elle se dissout dans l'acide chlorhydrique en lui communiquant cette couleur bleue-violacée caractéristique.

En présence de l'eau, le gluten s'altère continuellement, il se gonfle en laissant dégager des gaz, se ramollit, finit par se fluidifier en répandant une odeur putride. Pendant ces différentes phases, le gluten se transforme en divers ferments à la manière des matières albuminoïdes. La *diastase*, ferment qui se produit dans la germination des graines de céréales, provient des modifications que subit ce produit.

La glutine possède la même composition que l'albumine et la caséine.

LÉGUMINE.

§ 1300. Cette substance, découverte par Braconnot dans les pois et les haricots, présente une analogie très-manifeste avec la caséine.

Cette matière est soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'alcool et l'éther; elle forme avec l'acide acétique un précipité qui se redissout dans un excès de réactif. Elle se dissout dans les alcalis libres et carbonatés, ainsi que dans les eaux de baryte et de chaux; elle forme avec le sulfate de chaux une combinaison complétement insoluble: c'est ce qui explique comment il se fait que les pois et les haricots durcissent lorsqu'on les fait bouillir avec des eaux séléniteuses, telles que celles des puits des environs de Paris. Enfin la légumine donne avec l'acide chlorhydrique cette belle coloration bleue, caractéristique pour les matières albuminoïdes.

AMANDINE.

§ 1301. On rencontre dans les diverses amandes, et notamment dans celles des Rosacées, une substance très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther, coagulable par la chaleur et précipitable par tous les acides, même par l'acide acétique étendu, que nous avons désignée, M. Dumas et moi, sous le nom d'*amandine*. L'acide chlorhydrique concentré produit avec elle cette belle coloration bleue-violette qui caractérise toutes les matières albuminoïdes.

Pour la préparer, on réduit le tourteau d'amandes en poudre qu'on fait digérer avec de l'eau distillée froide; on jette le tout sur une toile à mailles serrées, et l'on verse dans la liqueur claire de l'acide acétique étendu, goutte à goutte, jusqu'à ce qu'il cesse de se former un précipité. Si la dissolution est étendue, le précipité présente un aspect pulvérulent; si elle est concentrée, au contraire, ce précipité se sépare sous la forme d'une masse blanche, d'apparence nacrée; on le purifie en le lavant avec de l'eau distillée, puis avec de l'alcool et enfin en le reprenant par l'éther.

TISSUS ANIMAUX. — CHONDRINE, GÉLATINE ET LEURS DÉRIVÉS.

§ 1302. La peau, le tissu des os, la matière cornée, les cartilages, etc., cèdent à l'eau avec laquelle on les fait bouillir, une matière qui se prend en gelée par le refroidissement. Les cartilages ne fournissent pas une matière identique à celle que donne la peau et le tissu des os. Ces deux produits, qui possèdent une composition notablement différente, présentent la composition des substances qui les ont fournies, offrant ainsi l'un de ces cas d'isomérie que nous offrent à chaque instant les matières organiques; le premier a reçu le nom de *chondrine*, le second celui de *gélatine*.

La *chondrine* s'obtient en faisant bouillir avec de l'eau des cartilages costaux réduits en petits morceaux; la liqueur filtrée est ensuite amenée à siccité à l'aide d'une douce chaleur; le résidu, étant repris par l'éther qui s'empare de la matière grasse, laisse la chondrine pure. Presque tous les acides minéraux et organiques précipitent la chondrine de ses dissolutions.

L'acide carbonique lui-même la précipite sous forme de flocons qui se réunissent pour former un dépôt blanc très-divisé.

L'analyse de la chondrine fournit en moyenne les nombres suivants :

Carbone	49,3
Hydrogène	6,6
Azote	14,5
Oxygène	29,6
	100,0

La *gélatine* est une matière plus anciennement connue et plus abondamment répandue que la chondrine.

A l'état de pureté, elle est incolore, inodore, insipide, transparente et douée d'une grande cohérence. Elle est plus pesante que l'eau. Chauffée fortement, elle fond, puis s'enflamme en répandant une odeur analogue à celle de la corne brûlée.

Soumise à la distillation, la gélatine donne une liqueur aqueuse chargée de sels ammoniacaux, des bases ammoniacales, des huiles indifférentes, des produits goudronneux, et laisse un abondant résidu de charbon.

Elle se ramollit dans l'eau froide et se gonfle sans s'y dissoudre. Elle s'y dissout à l'aide d'une douce chaleur; la dissolution limpide se prend par le refroidissement en une gelée dont la consistance varie avec l'état de concentration de la liqueur.

Une liqueur qui contient $\frac{1}{100}$ de son poids de gélatine peut encore se prendre en gelée, mais celle qui n'en contient que $\frac{1}{150}$ cesse de se solidifier.

Tous les échantillons de gélatine ne fournissent pas les mêmes résultats.

Bouillie longtemps avec de l'eau, la gélatine perd la propriété de se prendre en gelée; elle la perd également lorsqu'elle commence à s'aigrir.

La colle de poisson fournit une gélatine d'excellente qualité.

La gélatine est à peine soluble dans l'alcool; ce liquide versé dans sa dissolution aqueuse en sépare une matière cohérente élastique, d'aspect fibreux.

La gélatine humectée, mise en présence de l'alcool, se déshydrate en se contractant beaucoup. On a mis à profit cette propriété

pour réduire les dimensions d'empreintes obtenues sur une feuille de gélatine très-hydratée. En faisant l'opération inverse, on obtient une dilatation de la feuille, qui agrandit les images avec la même régularité.

Si l'on fait passer du chlore bulle à bulle dans une dissolution de gélatine, il se sépare une matière blanche, élastique, qui, malaxée dans l'eau, prend un aspect chatoyant. Quelques chimistes considèrent ce composé comme formé de gélatine et d'acide chloreux.

Ni le brome, ni l'iode ne se comportent de la même manière.

L'acide acétique concentré, mis en contact avec de la gélatine ramollie, la dissout complétement.

L'acide azotique attaque vivement la gélatine à l'aide de la chaleur et donne des produits nombreux, au nombre desquels figure l'acide oxalique.

L'acide sulfurique concentré convertit la gélatine en deux produits cristallisés : la leucine et le sucre de gélatine. Un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse donne des produits très-nombreux, au nombre desquels figurent l'acide cyanhydrique, l'essence d'amandes amères et différentes aldéhydes du groupe acétique.

La potasse et la soude caustiques produisent les mêmes transformations que l'acide sulfurique.

La gélatine se combine avec plusieurs sels; elle dissout de grandes quantités de phosphate de chaux.

L'alun, le sulfate de fer et l'acétate de plomb ne précipitent pas la gélatine de ses dissolutions.

Les sels de protoxyde et de peroxyde de mercure précipitent abondamment la gélatine.

Les dissolutions d'or et d'argent ne la précipitent pas.

Le sulfate de platine la précipite en flocons bruns et visqueux.

Le tannin précipite abondamment la gélatine. Ces combinaisons présentent une si faible solubilité, que $\frac{1}{500}$ de gélatine est facilement accusé dans une liqueur par l'infusion de noix de galle.

La composition de la gélatine est représentée par la formule

$$C^{12}H^{10}Az^{2}O^{4},$$

ou plus probablement par un multiple de cette formule.

Il existe entre la fibrine, la caséine, l'albumine et la gélatine, des relations analogues à celles qu'on observe entre la cellulose, l'amidon, la dextrine et la glucose. Ces rapprochements ont conduit M. Hunt à supposer que les matières animales pourraient bien dériver de ces produits ternaires par l'action de l'ammoniaque. Suivant ce chimiste, on pourrait s'expliquer de la manière suivante la formation de la gélatine :

$$\underbrace{C^{12}H^{10}O^{10}}_{\text{Cellulose ou isomères.}} + 2AzH^3 = \underbrace{C^{12}H^{10}Az^2O^4}_{\text{Gélatine.}} + 6HO.$$

On pourrait s'expliquer de la même manière la formation de la fibrine, de l'albumine et de la caséine.

La gélatine s'obtient en faisant bouillir plus ou moins longtemps avec de l'eau, soit à la pression ordinaire ou sous une pression supérieure, des os, des sabots ou des cornes d'animaux, des rognures de peaux, etc., substances qui renferment un principe insoluble, isomère de la gélatine et susceptible de se convertir en cette substance par un simple jeu d'isomérie. La solution clarifiée, puis concentrée, se prend par le refroidissement en une gelée tremblante, qu'on découpe en plaques minces qui, par la dessiccation, acquièrent une grande dureté.

La variété la plus pure de gélatine, qu'on désigne sous le nom de *colle de poisson* ou d'*ichthyocolle*, n'est autre chose que la membrane interne de la vessie natatoire de certaines variétés d'esturgeon très-communes en Russie.

Aux matières protéiques et gélatineuses viennent se rattacher quelques produits dont deux surtout présentent un intérêt marqué, le *glycocolle* et la *leucine*; nous allons en tracer sommairement l'histoire.

GLYCOCOLLE, OU SUCRE DE GÉLATINE.

§ 1303. En faisant bouillir pendant plusieurs heures de la gélatine avec de l'acide sulfurique affaibli, neutralisant la liqueur avec de la craie, puis faisant évaporer le liquide filtré jusqu'à consistance de sirop, Braconnot obtint une substance cristallisée, douée d'une saveur douce et sucrée, à laquelle il donna le nom de *sucre de gélatine*, qu'on a remplacé depuis par celui de *glycocolle*. L'action

des alcalis, potasse ou soude, sur la gélatine conduirait au même résultat.

Depuis cette époque, M. Dessaignes a découvert un moyen plus simple de préparation, qui fournit en outre cette substance dans un plus grand état de pureté. Celui-ci consiste à faire bouillir l'acide hippurique avec une dissolution concentrée d'acide chlorhydrique. Ce dernier, fixant dans cette circonstance 2 équivalents d'eau, se transforme, en effet, en acide benzoïque et glycocolle, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{18}H^{9}AzO^{6}}_{\text{Ac. hippurique.}} + 2HO = \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}} + \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Ac. benzoïque.}}.$$

M. Strecker s'est également procuré le glycocolle par le dédoublement de l'un des principes immédiats de la bile, l'acide cholique, sous l'influence des alcalis. En effet, on a

$$\underbrace{C^{52}H^{43}AzO^{12}}_{\text{Ac. cholique.}} + 2HO = \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}} + \underbrace{C^{48}H^{40}O^{10}}_{\text{Ac. cholalique.}}.$$

§ 1304. Quelle que soit la méthode qu'on ait employée pour sa préparation, le glycocolle affecte la forme de prismes aplatis ou de tables groupées ensemble, qui présentent souvent un assez grand volume. Leur saveur est sucrée, ils sont peu solubles dans l'eau froide, et la dissolution ne fermente pas au contact de la levûre de bière. Il est insoluble dans l'éther, ainsi que dans l'alcool absolu.

Soumis à l'action de la chaleur, le glycocolle fond puis brunit, dégage des gaz, des produits ammoniacaux, ainsi qu'un sublimé cristallin, et laisse un résidu de charbon. Fondu avec de l'hydrate de potasse, il laisse dégager beaucoup d'hydrogène et d'ammoniaque; le résidu contient du cyanure et de l'oxalate.

Les acides se combinent avec le glycocolle et donnent des produits nettement cristallisés; par une ébullition prolongée, ils le détruisent.

Un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse le détruit rapidement à la température de l'ébullition; il se dégage de l'acide carbonique et de l'acide cyanhydrique, ainsi que l'indique l'équation

$$C^{4}H^{5}AzO^{4} + 4O = 2CO^{2} + C^{2}AzH + 4HO.$$

Le glycocolle forme avec les bases des combinaisons qui s'obtiennent avec la plus grande facilité par l'ébullition de sa dissolution avec les différents oxydes métalliques. Leur composition est représentée par la formule générale

$$C^4 H^4 M Az O^4.$$

Le glycocolle se combine également avec un grand nombre de sels.

La composition du glycocolle est exprimée par la formule

$$C^4 H^5 Az O^4.$$

Si l'on connaissait l'aldéhyde méthylique, on la convertirait facilement en glycocolle en employant un procédé calqué sur celui qui sert à produire l'alanine, et qui consiste à faire réagir sur l'aldéhyde vinique l'acide cyanhydrique et l'eau sous l'influence de l'acide chlorhydrique. On aurait, en effet,

$$C^2 H^2 O^2 + C^2 Az H + 2 HO = C^4 H^5 Az O^4.$$

LEUCINE.

§ 1305. A côté du glycocolle vient se placer un produit homologue qui dérive des matières albumineuses, de la même manière que le glycocolle dérive de la gélatine.

Nous avons vu précédemment que lorsqu'on abandonne la caséine à l'action de l'air et de l'eau, cette substance entre en fermentation, dégage une odeur très-fétide et donne une substance particulière, cristallisable, observée d'abord par Proust, et que Braconnot, qui plus tard en reprit l'étude, désigna sous le nom d'*aposépédine*.

Lorsqu'on fait bouillir de la fibrine avec de l'acide sulfurique étendu, ou bien qu'on fait agir la potasse caustique sur la fibrine, l'albumine ou la caséine, on obtient une matière cristallisable désignée sous le nom de *leucine*. L'analyse et l'examen des propriétés de ces deux corps ont démontré de la manière la plus nette qu'ils présentent une complète identité.

La leucine produite, soit par la putréfaction des matières animales, soit par l'action des acides et des alcalis sur les mêmes substances, peut s'obtenir par d'autres réactions beau-

coup plus simples qui vont nous éclairer sur sa véritable nature et nous démontrer qu'elle est homologue du glycocolle et de l'alanine.

La leucine peut, en effet, se produire à la manière de cette dernière substance par l'action de l'acide cyanhydrique sur l'aldéhyde valérique; en effet, on a

$$C^{10}H^{10}O^2 + C^2AzH + 2HO = C^{12}H^{13}AzO^4.$$

Ce même produit peut encore s'obtenir par la réaction de l'oxyde d'argent sur la thialdine; c'est ce qu'exprime l'équation

$$C^{12}H^{13}AzS^4 + 4AgO = 4AgS + C^{12}H^{13}AzO^4.$$

A l'état de pureté, la leucine se présente sous la forme de paillettes nacrées, douces au toucher, plus légères que l'eau, présentant la plus grande ressemblance avec la cholestérine. Peu soluble dans l'eau froide, elle se dissout aisément dans l'eau bouillante; peu soluble dans l'alcool ordinaire, elle l'est moins encore dans l'alcool absolu; elle est insoluble dans l'ether.

Elle se sublime à 170 degrés, sans fondre et en donnant des flocons qui présentent l'aspect de la neige; elle se dissout dans les acides et forme des combinaisons cristallisables; elle se combine également avec les bases et les sels à la manière du glycocolle.

Maintenue en fusion avec son poids de potasse caustique, jusqu'à ce que l'ammoniaque qu'elle dégage soit mêlée d'hydrogène libre, la leucine se transforme en valérate de potasse.

Lorsqu'on la fait bouillir avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, elle se dédouble en donnant du valéronitryle, de l'acide carbonique et de l'eau. C'est ce qu'indique l'équation suivante :

$$C^{12}H^{13}AzO^4 + 4O = C^{10}H^9Az + 2CO^2 + 4HO.$$

L'acide nitreux la décompose à la manière du glycocolle.

La composition de la leucine est exprimée par la formule

$$C^{12}H^{13}AzO^4.$$

Nous connaissons donc jusqu'à présent une série de corps homologues doués de fonctions chimiques toutes semblables dont le premier terme est encore inconnu; cette série peut se représenter

par les formules

	$C^2 H^3 AzO^4$?
Glycocolle..	$C^4 H^5 AzO^4$.
Alanine.............	$C^6 H^7 AzO^4$.
	$C^8 H^9 AzO^4$?
	$C^{10} H^{11} AzO^4$?
Leucine.............	$C^{12} H^{13} AzO^4$.
....	

Il est probable qu'à chaque aldéhyde correspond un composé de cette forme.

PRINCIPES IMMÉDIATS DE LA BILE.

§ 1306. La bile est un liquide visqueux, sécrété par le foie et recueilli dans un réservoir particulier, d'où il est déversé dans la partie de l'intestin qui suit immédiatement l'estomac.

Ce liquide présente tantôt une couleur d'un vert jaunâtre, tantôt d'un vert brun. Son odeur toute spéciale est nauséabonde. Sa saveur, d'abord amère, présente un arrière-goût douceâtre. Tantôt elle présente une réaction acide et alcaline, tantôt elle est complétement neutre. Exposé à l'air, ce liquide s'altère et se décompose promptement d'une manière complète.

La bile renferme des produits nombreux et des plus intéressants. qui ont été étudiés avec le plus grand soin dans ces derniers temps par M. Strecker. Les principaux produits contenus dans la bile peuvent se formuler de la manière suivante :

Acide taurocholique............	$C^{52} H^{45} AzS^2 O^{14}$.
Acide cholique.................	$C^{52} H^{43} AzO^{12}$.
Acide hyocholique..............	$C^{54} H^{43} AzO^{10}$.

Nous allons examiner ces différents produits d'une manière sommaire, et surtout au point de vue des métamorphoses qu'ils sont susceptibles d'éprouver de la part des réactifs.

ACIDE TAUROCHOLIQUE.

§ 1307. Cet acide se rencontre en très-faible proportion dans la bile de bœuf, et constitue presque exclusivement la bile de la plupart des poissons. Dans l'un et l'autre cas, cet acide se trouve combiné à la soude.

Pour l'en extraire, on ajoute de l'acétate neutre de plomb à la bile, tant qu'il se forme un précipité, on filtre, puis on ajoute à la liqueur filtrée du sous-acétate de plomb, jusqu'à ce que le précipité parfaitement blanc présente une consistance emplastique : on lave ce précipité, on le met en suspension dans l'eau, puis on le décompose par l'acide sulfhydrique. On obtient de la sorte du sulfure de plomb insoluble et de l'acide taurocholique, qui reste dissous dans le liquide; on filtre, on évapore, et l'on obtient finalement une poudre blanche ne présentant aucun indice de cristallisation.

L'acide taurocholique éprouve, de la part des dissolutions alcalines bouillantes, un dédoublement fort remarquable. Il se transforme en effet, en fixant 2 équivalents d'eau, en acide cholalique et en taurine, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{52}H^{45}AzS^{2}O^{14}}_{\text{Ac. taurocholique.}} + 2HO = \underbrace{C^{48}H^{40}O^{10}}_{\text{Ac. cholalique.}} + \underbrace{C^{4}H^{7}AzS^{2}O^{6}}_{\text{Taurine.}}.$$

La composition de l'acide taurocholique est exprimée par la formule

$$C^{52}H^{45}AzS^{2}O^{14}.$$

ACIDE CHOLIQUE.

§ 1308. Cet acide, uni à la soude, forme la partie essentielle de la bile de bœuf. Pour l'en séparer, on verse dans de la bile récente de l'acétate de plomb, qui forme un abondant précipité. On fait bouillir ce dernier avec de l'alcool à $\frac{85}{100}$, puis on filtre la liqueur bouillante, de manière à obtenir une solution assez concentrée pour se troubler par le refroidissement. On fait traverser la liqueur chaude par un courant d'acide sulfhydrique; on sépare le sulfure de plomb par le filtre, et on lave avec beaucoup d'eau : quand le liquide commence à se troubler, on cesse les additions d'eau et on abandonne la liqueur au repos. Au bout de quelques heures, celle-ci se trouve remplie de cristaux qu'on jette sur un filtre et qu'on lave à l'eau froide. On le débarrasse d'un autre acide qui l'accompagne en petite quantité, en le traitant par de l'eau bouillante, qui ne dissout que l'acide cholique et l'abandonne par le refroidissement sous la forme de cristaux. Ainsi préparé, l'acide cholique affecte la forme d'aiguilles fines, blanches, volumineuses,

qui par la dessiccation prennent un aspect soyeux. Une partie de cet acide exige 300 parties d'eau froide pour se dissoudre et une quantité trois fois moindre environ d'eau bouillante. Il se dissout facilement dans l'alcool ; cette dissolution fournit par l'évaporation au bain-marie un résidu d'apparence résineuse. La dissolution alcoolique étant mélangée avec de l'eau prend un aspect laiteux et laisse bientôt après déposer de fines aiguilles.

L'acide cholique se dissout facilement dans la dissolution aqueuse d'ammoniaque, ainsi que dans les dissolutions étendues de potasse, de soude et de baryte ; on obtient de la sorte des combinaisons qui fournissent des cristaux très-nets. Par l'ébullition avec des lessives alcalines un peu concentrées, l'acide cholique se dédouble, à la manière de l'acide taurocholique, en acide cholalique et en glycocolle, en fixant 2 équivalents d'eau ; c'est ce qu'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{52}H^{43}AzO^{12}}_{\text{Acide cholique.}} + 2HO = \underbrace{C^{48}H^{40}O^{10}}_{\text{Ac. cholalique.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}}.$$

Les acides sulfurique et chlorhydrique concentrés dissolvent facilement l'acide cholique à la température ordinaire, sans lui faire éprouver d'altération. Fait-on bouillir ces dissolutions, l'acide cholique perd 2 équivalents d'eau, se transformant de cette façon en un nouvel acide qu'on désigne sous le nom d'*acide cholonique*. Cette réaction s'exprime au moyen de l'équation

$$C^{52}H^{43}AzO^{12} = 2HO + C^{52}H^{41}AzO^{10}.$$

Lorsqu'on maintient l'ébullition avec l'acide chlorhydrique pendant très-longtemps, on obtient d'abord de l'acide choloïdique et du glycocolle ; l'acide choloïdique se transforme à son tour en un produit complétement insoluble dans l'alcool froid, connu sous le nom de *dyslysine*.

La formation de ces différents produits peut s'expliquer au moyen des équations suivantes :

$$\underbrace{C^{52}H^{43}AzO^{12}}_{\text{Acide cholique.}} = \underbrace{C^{48}H^{38}O^{8}}_{\text{Ac. choloïdique.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}}$$

et

$$\underbrace{C^{52}H^{43}AzO^{12}}_{\text{Acide cholique.}} = \underbrace{C^{48}H^{36}O^{6}}_{\text{Dyslysine.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}} + 2HO.$$

L'acide cholique est un acide monobasique, qui forme avec les bases des sels susceptibles de cristalliser avec facilité.

La portion de l'acide cholique impur qui a refusé de se dissoudre dans l'eau bouillante, se compose de tables hexagones d'apparence nacrée; ce produit, qui ne diffère de l'acide cholique que par l'aspect et la solubilité, mais dont la composition est exactement la même, a reçu le nom d'*acide paracholique*.

ACIDE HYOCHOLIQUE.

§ 1309. Ce produit forme, à l'état de combinaison avec la soude, la partie principale de la bile de porc. Pour l'en isoler, on ajoute à la bile fraîche des cristaux de sulfate de soude, et l'on expose ce mélange au bain de sable pendant plusieurs heures. A mesure que le sulfate de soude se dissout, l'hyocholate de soude se précipite, entraînant du mucus et de la matière colorante jaune. Lorsque la liqueur est complétement refroidie, on jette le précipité sur un filtre, on le lave avec une dissolution de sulfate de soude, on le dessèche et on le reprend par l'alcool bouillant, qui ne dissout que l'hyocholate de soude. En versant de l'acide sulfurique dilué dans la dissolution d'hyocholate de soude, on obtient un précipité qu'on lave à l'eau et qu'on reprend par de l'alcool.

L'acide hyocholique, à l'état de pureté, se présente sous la forme d'une matière résineuse blanche, fusible dans l'eau bouillante. Il est fort peu soluble dans l'eau, à laquelle il communique néanmoins une réaction acide; il est entièrement insoluble dans l'éther. Il forme avec les bases des sels qui, pour la plupart, ne cristallisent pas. L'acide hyocholique éprouve de la part des réactifs des modifications analogues à celles que présente l'acide cholique; c'est ce qu'indiquent les équations suivantes :

$$\underbrace{C^{54}H^{43}AzO^{10}}_{\text{Ac. hyocholique.}} + 2HO = \underbrace{C^{50}H^{40}O^{8}}_{\text{Ac. hyocholaliq.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}}$$

et

$$\underbrace{C^{54}H^{43}AzO^{10}}_{\text{Ac. hyocholique.}} = \underbrace{C^{50}H^{38}O^{6}}_{\text{Hyodislysine.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{10}}_{\text{Glycocolle.}}.$$

ACIDE CHOLALIQUE.

§ 1310. Ce produit, qui prend naissance par l'action des alcalis sur les acides cholique et taurocholique, se présente sous deux formes cristallines parfaitement distinctes, suivant qu'il se dépose d'une dissolution alcoolique ou d'une dissolution éthérée. Cristallisé dans l'alcool, il se présente sous la forme de tétraèdres; dans l'autre cas, il affecte la forme de tables rhombes.

L'acide cholalique se convertit à 200 degrés en acide choloïdique et à 290 degrés en dislysine, en perdant les éléments de l'eau; en effet, on a

$$\underbrace{C^{48}H^{40}O^{10}}_{\text{Ac. cholalique.}} - 2HO = \underbrace{C^{48}H^{38}O^{8}}_{\text{Ac. choloïdique.}}$$

et

$$\underbrace{C^{48}H^{40}O^{10}}_{\text{Ac cholalique.}} - 4HO = \underbrace{C^{48}H^{36}O^{6}}_{\text{Dyslysine.}}.$$

Soumis à la distillation, l'acide cholalique fournit une huile jaunâtre, en laissant un faible résidu charbonneux. Cet acide forme avec les bases des sels dont quelques-uns sont susceptibles de cristalliser.

La composition de l'acide cholalique est exprimée par la formule

$$C^{48}H^{40}O^{10}.$$

ACIDE CHOLOIDIQUE.

§ 1311. Cet acide est solide, blanc, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther; il fond dans l'eau bouillante sans s'y dissoudre sensiblement. Il se combine avec les bases et décompose les carbonates; il se convertit à 290 degrés en dislysine en perdant 2 équivalents d'eau.

La composition de l'acide choloïdique est représentée par la formule

$$C^{48}H^{38}O^{8}.$$

TAURINE.

§ 1312. Ce produit résulte de la métamorphose de l'acide taurocholique sous l'influence des alcalis bouillants. On l'obtient en faisant bouillir la bile avec un excès d'acide chlorhydrique, filtrant,

ajoutant à la liqueur cinq à six fois son poids d'alcool bouillant et laissant refroidir; la taurine se prend par le refroidissement en cristaux radiés. On la purifie en la redissolvant dans l'eau bouillante, d'où elle se dépose par le refroidissement sous la forme de cristaux volumineux.

La taurine affecte la forme de prismes incolores et transparents. Les cristaux croquent sous la dent et possèdent une saveur piquante. Ils sont parfaitement neutres et ne s'altèrent pas à 100 degrés. Une température de 220 à 230 degrés ne les altère même pas. A la distillation sèche, ils éprouvent une décomposition complète, donnent une huile brune empyreumatique, un liquide jaune renfermant des sels ammoniacaux qui rougit fortement les sels de peroxyde de fer, et laissent un résidu de charbon.

Elle est soluble dans l'eau, mieux à chaud qu'à froid. Elle est presque insoluble dans l'alcool absolu. L'acide sulfurique, l'acide azotique et l'eau régale ne l'altèrent pas, même à la température de l'ébullition; sa composition est exprimée par la formule

$$C^4H^7AzS^2O^6.$$

L'isethionate d'ammoniaque ne différant de la taurine que par les éléments de 2 équivalents d'eau, comme l'exprime l'équation

$$\underbrace{C^4H^5S^2O^7, AzH^4O}_{\text{Iséthionate d'ammoniaque.}} = \underbrace{C^4H^7AzS^2O^6}_{\text{Taurine.}} + 2HO,$$

M. Strecker a pensé qu'en soumettant ce sel à l'action d'une température convenable il pourrait se convertir en taurine; c'est ce que l'expérience a pleinement réalisé. Si l'on maintient, en effet, le sel précédent pendant quelque temps à la température de 220 degrés, il perd 10 à 12 pour 100 d'eau, laissant un résidu jaunâtre qui, purifié par l'alcool et l'eau, donne de magnifiques cristaux qui présentent l'identité la plus complète avec la taurine naturelle. Ce mode de reproduction de la taurine est fort remarquable et rend parfaitement compte de sa constitution, mais ne nous laisse guère prévoir comment elle a pu prendre naissance au sein de l'organisme vivant.

MM. Valenciennes et Fremy ont signalé tout récemment l'existence de ce produit dans les muscles des mollusques.

CHOLESTÉRINE.

§ 1313. Cette substance, dont M. Chevreul a signalé l'existence dans la bile normale de l'homme et de plusieurs animaux, se rencontre dans le sang, dans le cerveau, dans le jaune d'œuf, et forme la presque totalité des calculs biliaires. C'est de ces derniers qu'on la retire en les faisant bouillir avec de l'alcool et du charbon animal. Par le refroidissement, la cholestérine se dépose sous la forme de lamelles d'apparence nacrée, qui sont plus légères que l'eau.

La cholestérine est blanche, dépourvue d'odeur et de saveur, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, mais très-soluble dans l'alcool bouillant, d'où elle se dépose par le refroidissement sous la forme de lames cristallines. Elle se dissout dans l'éther, l'esprit-de-bois, l'essence de térébenthine, ainsi que dans les huiles grasses; elle fond à 137 degrés en un liquide incolore, qui se prend par le refroidissement en une masse feuilletée.

Soumise à la distillation, la cholestérine se décompose partiellement en donnant des produits huileux, des matières solides et des gaz.

La potasse bouillante n'attaque pas la cholestérine, mais la chaux potassée l'attaque à 250 degrés; de l'hydrogène se dégage en abondance, et l'on obtient une matière grasse particulière.

Soumise à la distillation avec de l'acide phosphorique anhydre ou de l'acide sulfurique au maximum de concentration, la cholestérine se décompose en donnant naissance à des carbures d'hydrogène.

L'acide azotique attaque la cholestérine et la transforme en différents produits, qui n'ont pas été suffisamment étudiés.

La composition de la cholestérine est représentée par la formule

$$C^{52}H^{44}O^2 + 2HO.$$

Les carbures d'hydrogène résultant de l'action de l'acide phosphorique anhydre sur la cholestérine, sont représentés par la formule

$$C^{52}H^{42}.$$

Leur formation s'explique au moyen de l'équation

$$C^{52}H^{44}O^2 = C^{52}H^{42} + 2HO.$$

ACIDE LITHOFELLIQUE.

§ 1314. Ce composé forme la presque totalité des *bezoards orientaux*. Pour l'en extraire, il suffit de les faire bouillir avec de l'alcool. La dissolution laisse déposer par le refroidissement des croûtes cristallines plus ou moins fortement colorées. On le purifie en le faisant redissoudre dans de l'alcool, auquel on ajoute du charbon animal. L'acide lithofellique se dépose alors sous la forme de petits prismes rhomboïdaux.

Cet acide fond à 205 degrés et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Si l'on chauffe un peu plus fortement, il donne une masse transparente et amorphe, mais dont la composition est exactement la même.

Soumis à la distillation sèche, il perd 2 équivalents d'eau et se transforme en une huile acide, qu'on désigne sous le nom d'*acide pyrolithofellique*.

La composition de l'acide lithofellique est exprimée par la formule

$$C^{40}H^{36}O^{8}.$$

PRINCIPES IMMÉDIATS AZOTÉS DE L'URINE.

§ 1315. L'urine des divers animaux contient différents principes cristallisables et bien définis que nous allons successivement passer en revue. La plupart de ces curieux composés peuvent s'obtenir avec la plus grande facilité par des procédés de laboratoire doués d'une identité complète avec ceux qui se sont formés sous l'influence de la force vitale.

Tandis que les matières organiques ternaires se brûlent dans l'économie vivante pour donner naissance en dernier lieu à de l'acide carbonique et à de la vapeur d'eau, les matières azotées éprouvent une décomposition telle, que l'azote se retrouve presque en entier dans l'urée et l'acide urique qui font partie de l'urine de tous les carnivores.

Chez les animaux à sang chaud l'urée prédomine; chez les animaux à sang froid on ne retrouve presque que de l'acide urique.

URÉE.

§ 1316. Cette substance, découverte par Rouelle le jeune dans l'urine de l'homme et des animaux, peut s'extraire facilement en les évaporant en consistance de sirop clair, laissant refroidir et ajoutant peu à peu de l'acide nitrique; il se précipite des cristaux de nitrate d'urée qu'on décolore à l'aide du charbon animal. On dissout ensuite le nitrate d'urée dans la plus petite quantité d'eau possible, on le décompose par le carbonate de potasse et l'on évapore à sec. En reprenant le résidu par l'alcool, on dissout l'urée seule; par l'évaporation elle se dépose en cristaux.

Cette substance, qu'on rencontre dans un grand nombre de sécrétions, peut se produire de toutes pièces au moyen du cyanate d'ammoniaque. Ce sel, sans rien perdre et sans rien gagner, se transforme à 120 degrés en urée, qui est un produit isomérique.

On peut facilement préparer ce produit à l'aide de la méthode suivante. On mélange 28 parties de prussiate jaune de potasse et 14 de peroxyde de manganèse réduits en poudre fine, on chauffe un peu au-dessous au rouge naissant jusqu'à ce que la combustion soit terminée. La masse refroidie est dissoute dans l'eau, et l'on ajoute à la liqueur $20\frac{1}{2}$ parties de sulfate d'ammoniaque sec; il se dépose du sulfate de potasse. En évaporant à sec et reprenant le résidu par de l'alcool, l'urée se dissout seule et peut être obtenue par l'évaporation.

A l'état de pureté, l'urée est incolore et inodore. Sa saveur fraîche et légèrement amère ressemble à celle du salpêtre.

Elle fond vers 120 degrés, se décompose à une température un peu supérieure, dégage de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque, et laisse un résidu blanc auquel on a donné le nom d'*amméline*. Si l'on chauffe plus fortement encore, on obtient de l'acide cyanurique, puis de l'acide cyanique, ainsi que nous l'avons fait voir § 352.

L'urée se dissout dans son propre poids d'eau froide et en toute proportion dans l'eau bouillante. Elle se dissout dans 4 parties d'alcool froid et 2 seulement d'alcool bouillant.

Le chlore décompose l'urée sous l'influence de l'eau; on obtient de l'acide chlorhydrique, de l'acide carbonique et de l'azote.

L'acide azoteux décompose instantanément l'urée en gaz car-

bonique, azote et eau. L'azotate d'oxydule du mercure se comporte de la même manière. La réaction peut s'expliquer à l'aide de l'équation

$$\underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}} + 2\,AzO^3 = 2\,CO^2 + 4\,Az + 4\,HO.$$

La dissolution aqueuse d'urée s'altère lentement à l'air et se transforme entièrement en carbonate d'ammoniaque; cette transformation s'effectue rapidement, au contraire, sous l'influence de la petite quantité de matière muqueuse contenue dans les urines.

L'urée se combine avec différents acides, avec plusieurs oxydes, ainsi qu'avec quelques sels, à la manière de certains alcaloïdes, donnant ainsi naissance à des sels en fixant un équivalent d'eau.

Ces combinaisons peuvent se représenter par les formules suivantes :

Urée et oxyde de mercure. — Il existe trois combinaisons représentées par les formules

$$C^2H^4Az^2O^2,\ 2\,HgO,$$
$$C^2H^4Az^2O^2,\ 3\,HgO,$$
$$C^2H^4Az^2O^2,\ 4\,HgO.$$

Urée et oxyde d'argent :

$$C^2H^4Az^2O^2,\ 3\,AgO.$$

Urée et acides :

Chlorhydrate d'urée.......	$C^2H^4Az^2O^2$,	ClH,
Azotate d'urée............	$C^2H^4Az^2O^2$,	AzO^5, HO,
Oxalate d'urée............	$2\,C^2H^4Az^2O^2$,	$C^4H^2O^8$,

Urée et sels :

Chlorure de sodium et urée.	$C^2H^4Az^2O^2$,	$NaCl + 2\,HO$,
Chlorure de mercure et urée.	$C^2H^4Az^2O^2$,	$2\,HgCl$,
Nitrate de soude et urée...	$C^2H^4Az^2O^2$,	AzO^5, NaO,
Nitrate de chaux et urée...	$C^2H^4Az^2O^2$,	AzO^5, CaO,
Nitrate d'argent et urée....	$C^2H^4Az^2O^2$,	AzO^5, AgO,
	$C^2H^4Az^2O^2$,	$2\,AzO^5$, AgO.

La composition de l'urée est exprimée par la formule

$$C^2H^4Az^2O^2.$$

URÉES COMPOSÉES.

§ 1317. Lorsqu'au lieu de traiter l'acide cyanique par l'ammoniaque, on fait agir sur ce produit des ammoniaques composées (méthylamine, éthylamine, amylamine, etc.), on obtient des urées composées (méthylurée, éthylurée, amylurée, etc.), qui ne diffèrent de l'urée normale qu'en ce qu'une molécule d'hydrogène s'y trouve remplacée par les groupements méthyle, éthyle, amyle, etc.; c'est ce qu'indiquent les équations suivantes :

$$C^2AzO,\ AzH^4O = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}},$$

$$C^2AzO,\ C^2H^6AzO = \underbrace{C^4H^6Az^2O^2}_{\text{Méthylurée.}},$$

$$C^2AzO,\ C^4H^8AzO = \underbrace{C^6H^8Az^2O^2}_{\text{Éthylurée.}},$$

$$C^2AzO,\ C^{10}H^{14}AzO = \underbrace{C^{12}H^{14}Az^2O^2}_{\text{Amylurée.}},$$

. . . .

Ces mêmes composés s'obtiennent doués de propriétés identiques, en faisant réagir l'ammoniaque sur les divers éthers cyaniques :

$$\underbrace{C^2AzO,\ C^2H^3O}_{\text{Cyanate de méthyle.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^6Az^2O^2}_{\text{Méthylurée.}},$$

$$\underbrace{C^2AzO,\ C^4H^5O}_{\text{Cyanate d'éthyle.}} + AzH^3 = \underbrace{C^6H^8Az^2O^2}_{\text{Éthylurée.}},$$

$$\underbrace{C^2AzO,\ C^{10}H^{11}O}_{\text{Cyanate d'amyle.}} + AzH^3 = \underbrace{C^{12}H^{14}Az^2O^2}_{\text{Amylurée.}}.$$

. . . .

Si, au lieu de faire agir de l'ammoniaque sur l'éther méthylcyanique, on fait agir la méthylamine, l'éthylamine, l'anylamine, etc., on obtient

La diméthylurée. . . . . . . $C^6H^8Az^2C^2$,
La méthyléthylurée. . . . $C^8H^{10}Az^2O^2$,
L'amylméthylurée. . . . . $C^{14}H^{16}Az^2O^2$.

. . . .

L'action des différentes bases ammoniacales sur l'éther cyanique donne des urées analogues.

L'action de l'eau sur les cyanates de méthyle, d'éthyle, d'amyle, etc., donne la diméthylurée, la diéthylurée, la diamylurée, etc., ainsi que l'expriment les équations suivantes :

$$\underbrace{2(C^4\,H^3\,AzO^2)}_{\text{Éther méthylcyanique.}} + 2HO = 2CO^2 + \underbrace{C^6\,H^8\,Az^2O^2}_{\text{Diméthylurée.}},$$

$$\underbrace{2(C^6\,H^5\,AzO^2)}_{\text{Éther cyanique.}} + 2HO = 2CO^2 + \underbrace{C^{10}H^{12}Az^2O^2}_{\text{Diéthylurée.}},$$

$$\underbrace{2(C^{12}H^{11}AzO^2)}_{\text{Éther amylcyanique.}} + 2HO = 2CO^2 + \underbrace{C^{22}H^{24}Az^2O^2}_{\text{Diamylurée.}},$$

Ces derniers produits sont entièrement identiques à ceux qu'on obtient par la méthode précédente. Nous n'insisterons pas davantage sur ces résultats remarquables, dont on doit la découverte à M. Wurtz.

ACIDE HIPPURIQUE.

§ 1318. Cet acide, signalé successivement par Rouelle, Fourcroy et Vauquelin dans l'urine des herbivores, fut étudié d'une manière approfondie par M. Liebig, qui en a fait connaître la véritable nature. Ce dernier a reconnu que non-seulement cet acide existe dans l'urine de ces animaux, mais qu'on le rencontre encore dans l'urine humaine, et notamment dans le cas de l'ingestion de substances renfermant de l'acide benzoïque ou ses analogues, ou du moins capables de le fournir.

C'est à l'état de sel de soude ou d'ammoniaque que l'acide hippurique se trouve dans l'urine. Pour l'en extraire, on évapore ce liquide jusqu'au huitième de son volume environ, puis on y verse un léger excès d'acide chlorhydrique ; on voit bientôt se séparer un corps cristallin de couleur jaunâtre, qui constitue l'acide impur. Pour le purifier, on le fait bouillir avec un lait de chaux, on précipite le liquide filtré par un excès de carbonate de potasse ou de soude, on fait bouillir, on filtre et l'on décompose de nouveau par un sel de chaux, puis on verse dans la liqueur filtrée de l'acide chlorhydrique. Le carbonate de chaux entraine, en se précipitant, la matière colorante d'une manière tellement complète, que l'acide hippurique s'obtient d'une blancheur parfaite.

La quantité d'acide hippurique contenu dans les urines des différents herbivores présente d'assez grandes variations.

M. Dessaignes a reproduit tout récemment l'acide hippurique en faisant réagir le chlorure de benzoïle sur le glycocolle zincique dans un tube fermé à 120 degrés ou par un contact prolongé à la température ordinaire. C'est ce qu'exprime l'équation

$$\underbrace{C^{14}H^{5}ClO^{2}}_{\text{Chlor. de benzoïle.}} + \underbrace{C^{4}H^{4}ZnAzO^{4}}_{\text{Glycocolle zincique.}} = ZnCl + \underbrace{C^{18}H^{9}AzO^{6}}_{\text{Ac. hippurique.}}.$$

§ 1319. A l'état de pureté, cet acide cristallise en gros prismes blancs et transparents, terminés par des sommets dièdres. Leur pesanteur spécifique est de 1,308. Ils ont une saveur légèrement amère et rougissent fortement le tournesol. Ils exigent 600 parties d'eau froide pour se dissoudre; l'eau bouillante et l'alcool les dissolvent facilement; l'éther n'en dissout que des traces, ce qui permet de le séparer de l'acide benzoïque.

Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il fond d'abord et se décompose en donnant une substance rougeâtre, d'apparence résineuse, ainsi qu'un abondant résidu de charbon; on obtient en outre un sublimé d'acide benzoïque, du benzonitryle et de l'acide cyanhydrique.

Distillé avec trois ou quatre fois son poids de chaux, il donne un résidu de carbonate, et l'on obtient de l'ammoniaque ainsi qu'une huile odorante, qui paraît être de la benzine.

L'acide chlorhydrique concentré et bouillant dissout de grandes quantités d'acide hippurique. Si l'on maintient l'ébullition pendant quelque temps, ce dernier se dédouble en acide benzoïque et glycocolle, en fixant 2 équivalents d'eau. C'est ce qu'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{18}H^{9}AzO^{6}}_{\text{Ac. hippurique.}} + 2HO = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Ac. benzoïque.}} + \underbrace{C^{4}H^{5}AzO^{4}}_{\text{Glycocolle.}}.$$

L'acide sulfurique étendu et bouillant, l'acide azotique, l'acide phosphorique et l'acide oxalique lui-même produisent le même dédoublement.

Bouilli pendant quelque temps avec une dissolution de potasse ou de soude caustique, l'acide hippurique se convertit pareillement en benzoate et glycocolle.

L'acide hippurique se dédouble également en présence de certains ferments qu'on rencontre notamment dans l'urine, en donnant encore naissance à de l'acide benzoïque.

Un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse décompose rapidement l'acide hippurique à la température de l'ébullition; de l'acide carbonique se dégage, et la liqueur bouillante laisse déposer par le refroidissement une abondante cristallisation d'acide benzoïque, tandis qu'elle retient en dissolution du sulfate d'ammoniaque et du sulfate de protoxyde de manganèse.

Le peroxyde de plomb décompose l'acide hippurique en dissolution dans l'eau à la température de l'ébullition; de l'acide carbonique se dégage, et l'on obtient de la benzamide.

L'acide azoteux produit par sa réaction sur l'acide hippurique un dégagement d'azote, ainsi qu'un acide de composition ternaire, auquel on donne le nom d'*acide benzoglycollique*. La formation de ce produit s'explique au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^{18}H^{9}AzO^{6}}_{\text{Ac. hippurique.}} + AzO^{3} = \underbrace{C^{18}H^{8}O^{8}}_{\text{Acide benzoglycolliq.}} + HO + 2\,Az.$$

La meilleure méthode dont on puisse faire usage pour la préparation de cet acide consiste à former une bouillie claire avec de l'acide hippurique en poudre et de l'acide azotique du commerce et à y faire passer un courant de bioxyde d'azote. Lorsque le dégagement de ces gaz n'est pas trop rapide, il est absorbé tout entier, et l'on voit se dégager du sein du mélange de petites bulles d'azote; l'opération exige cinq à six heures pour être complète. On recueille le précipité, on le lave à l'eau froide, on neutralise par un lait de chaux, puis on décompose par l'acide chlorhydrique le benzoglycollate calcaire.

La composition de l'acide hippurique est représentée par la formule

$$C^{18}H^{9}AzO^{6}.$$

Les hippurates retiennent tous 1 équivalent d'eau et sont remarquables par leur belle cristallisation.

ACIDE URIQUE.

§ 1320. Cet acide fait partie de la sécrétion urinaire d'un grand nombre d'animaux. On le rencontre dans les excréments des oiseaux, dans les urines boueuses des serpents, les excréments des vers à soie, et les calculs urinaires de l'homme.

Chez l'homme, l'acide urique est assez rare; on observe sa formation en quantité notable sous l'influence d'une nourriture azotée surabondante et par le défaut d'exercice.

L'acide urique s'extrait facilement soit des calculs urinaires, soit des excréments des serpents. On fait bouillir ces matières pulvérisées avec une lessive faible de potasse ou de soude caustique, on filtre la liqueur, puis on y ajoute de l'acide chlorhydrique. Il se dépose des flocons qui peu à peu se contractent et présentent l'aspect de petites paillettes brillantes.

Ainsi préparé, l'acide urique est anhydre. Lorsqu'on expose la dissolution d'un urate alcalin à une basse température, puis qu'on y ajoute de l'acide chlorhydrique, il se dépose des paillettes blanches qui contiennent 17,5 pour 100 d'eau.

L'acide urique anhydre est représenté par la formule

$$C^{10}Az^{4}H^{4}O^{6}.$$

L'acide hydraté est représenté par

$$C^{10}Az^{4}H^{4}O^{6}+2HO.$$

L'eau à 15 degrés n'en dissout que $\frac{1}{1250}$ de son poids et $\frac{1}{1150}$ à la température de l'ébullition.

Lorsqu'on traite l'acide urique par l'acide nitrique, on obtient des produits nombreux dont la nature varie avec la température et le degré de concentration de l'acide employé, sur lesquels je vous donnerai tout à l'heure quelques détails.

La liqueur provenant de l'action de l'acide nitrique sur l'acide urique, étant concentrée, jouit de la propriété de développer une couleur rouge pourpre, lorsqu'on la traite par l'ammoniaque.

Soumis à la distillation en vases clos, l'acide urique se décompose, on trouve parmi les produits de cette décomposition de l'urée est de l'acide cyanurique.

Fondu avec de l'hydrate de potasse, il se décompose en donnant

du carbonate de potasse, du cyanate de potasse et du cyanure de potassium.

L'acide urique mêlé à une quantité d'eau capable d'en faire une bouillie claire, étant chauffé avec du peroxyde de plomb en poudre fine, il se dégage de l'acide carbonique, il se produit de l'oxalate de plomb, et la liqueur filtrée retient en dissolution de l'urée et de l'*allantoïne*. On a

$$\underbrace{C^{10}H^{4}Az^{4}O^{6}}_{\text{Acide urique.}} + 3H^{2}O + 2O = 2C^{2}O^{3} + \underbrace{C^{2}O^{2}Az^{2}H^{4}}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^{4}O^{3}Az^{2}H^{3}}_{\text{Allantoïne.}}$$

Les urates de potasse, de soude sont les seuls qui soient solubles dans l'eau.

Ces sels ont pour formule

$$C^{10}H^{4}Az^{4}O^{6}, KO \quad \text{et} \quad C^{10}H^{4}Az^{4}O^{6}, NaO.$$

ALLANTOÏNE.

§ 1321. Cette substance cristallise en prismes blancs d'un éclat vitreux. Elle est insipide, sans action sur le tournesol; peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante.

Sous l'influence des dissolutions alcalines bouillantes, elle se convertit en acide oxalique et ammoniaque, ce qui s'explique facilement, cette substance pouvant être représentée par 2 équivalents d'oxalate d'ammoniaque anhydre, moins 3 atomes d'eau.

§ 1322. On rencontre dans la vessie de l'homme des calculs formés d'une matière à laquelle on a donné le nom d'*oxyde xanthique* et qui est représentée par la formule

$$C^{10}Az^{4}H^{4}O^{4}.$$

Celui-ci ne diffère, comme on le voit, de l'acide urique que par 2 molécules d'oxygène.

ALLOXANE. — ALLOXANTINE.

§ 1323. C'est l'un des produits de l'action de l'acide azotique sur l'acide urique. Pour le préparer, il faut ajouter à 1 partie d'acide urique 4 parties d'acide azotique de 1,4 à 1,5 de densité, par petites portions à la fois. L'acide urique se dissout avec effervescence; il est important de refroidir le mélange pour éviter une décom-

position ultérieure. On voit bientôt se déposer des cristaux blancs dans la liqueur, qui finit par se prendre en masse; on décante alors et on purifie le produit par de nombreuses cristallisations dans l'eau bouillante.

Suivant M. Schlieper, il est préférable d'employer un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique.

L'*alloxane* se sépare de ses dissolutions sous la forme de cristaux, qui peuvent acquérir quelquefois un volume très-considérable. Lorsque ce produit se sépare par refroidissement d'une dissolution saturée à chaud, on obtient des cristaux très-volumineux, contenant 8 équivalents d'eau de cristallisation, et qui s'effleurissent rapidement à l'air. Les cristaux qui se forment dans une dissolution chaude ne contiennent que 2 équivalents d'eau et ne s'effleurissent pas. Les premiers cristaux sont des prismes à base rectangulaire; les seconds sont des octaèdres rhomboïdaux.

L'alloxane est très-soluble dans l'eau, rougit les couleurs végétales et colore l'épiderme en pourpre en lui donnant une odeur nauséabonde.

L'alloxane se combine avec les bases; mais quand on essaye de la séparer de la combinaison, on obtient un corps acide, qui en diffère par la fixation de 2 équivalents d'eau; c'est ce qu'exprime l'équation

$$C^8H^2Az^2O^8 + 2HO = C^8H^4Az^2O^{10}.$$

Une dissolution chaude d'alloxane donne avec de l'eau de baryte un précipité d'*alloxanate* de cette base. Fait-on bouillir ce dernier pendant quelque temps au milieu de la liqueur, il se scinde en urée et en *mésoxalate de baryte;* c'est ce qu'exprime l'équation

$$\underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + 2BaO + 4HO = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^6O^8\,2BaO.}_{\text{Mésoxalate de baryte.}}$$

Par ébullition avec du peroxyde de plomb, l'alloxane se décompose en dégageant de l'acide carbonique pur; on obtient un précipité d'oxalate de plomb, tandis que la liqueur retient en dissolution de l'urée. Ces résultats s'expliquent au moyen de l'équation

$$\underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + 2PbO^2 + 2HO = \underbrace{C^2H^4Az^2O^2}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^4O^6\,2PbO}_{\text{Oxalate de plomb.}} + 2CO^2.$$

L'acide sulfhydrique qu'on dirige à travers une dissolution d'alloxane le décompose; du soufre se dépose, et l'on obtient une substance désignée sous le nom d'*alloxantine*, qui se sépare à l'état de cristaux tellement abondants, que le liquide se prend en une bouillie épaisse. La formation de l'alloxantine s'explique au moyen de l'équation

$$\underbrace{2(C^8H^2Az^2O^8)}_{\text{Alloxane.}} + 2SH = \underbrace{C^{16}H^4Az^4O^{14}}_{\text{Alloxantine.}} + 2HO + 2S.$$

Ce même produit s'obtient soit en plaçant des grenailles de zinc dans une dissolution d'alloxane acidulée par de l'acide chlorhydrique, soit en y ajoutant du protochlorure d'étain. Cette alloxantine, à son tour, se convertit en alloxane sous l'influence d'agents oxydants.

Lorsqu'on fait agir un grand excès d'acide sulfhydrique sur l'alloxane, cette substance devient acide; du soufre se dépose, et l'on obtient un produit désigné sous le nom d'*acide dialurique*.

La formation de ce produit s'explique à l'aide de l'équation

$$\underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + 2SH = \underbrace{C^8H^4Az^2O^8}_{\text{Ac. dialurique.}} + 2S.$$

Lorsqu'on fait agir sur l'alloxane tout à la fois de l'acide sulfureux et de l'ammoniaque, on obtient de l'acide thionurique, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + AzH^3 + 2SO^2 = \underbrace{C^8H^5Az^3S^2O^{12}}_{\text{Ac. thionurique.}}.$$

L'alloxane donne, par son ébullition avec l'ammoniaque, une matière jaunâtre gélatineuse, renfermant un sel dont l'acide, désigné sous le nom d'*acide mycomélinique*, est représenté par la formule

$$C^8H^4Az^4O^4.$$

Par un long contact avec l'acide azotique, l'alloxane se transforme en *acide parabanique*, ainsi que l'établit l'équation

$$\underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane.}} + O^2 = 2CO^2 + \underbrace{C^6H^2Az^2O^6}_{\text{Ac. parabanique.}}.$$

La composition de l'alloxane est exprimée par la formule

$$C^8H^2Az^2O^8.$$

ACIDE THIONURIQUE.

§ 1324. Ce composé prend naissance dans l'action simultanée de l'ammoniaque et de l'acide sulfureux sur l'alloxane. Il suffit de maintenir quelques instants, à la température de l'ébullition, un mélange de ces matières, pour qu'il se dépose par le refroidissement une quantité considérable de feuillets éclatants qui constituent le thionurate d'ammoniaque. Ce sel étant traité par une dissolution d'acétate de plomb, donne un précipité gélatineux qui se change par le refroidissement en fines aiguilles groupées concentriquement. Si l'on décompose le sel de plomb mis en suspension dans l'eau par un courant d'acide sulfhydrique, il se dépose du sulfure de plomb, tandis que le liquide retient l'acide thionurique en dissolution. On en sépare ce dernier par l'évaporation sous la forme d'une masse cristalline formée d'aiguilles blanches très-fines.

La composition de l'acide thionurique est exprimée par la formule

$$C^8H^5Az^3O^8,\ 2SO^2.$$

La dissolution de cet acide se décompose par l'ébullition; de l'acide sulfurique prend naissance et l'on obtient un dépôt de murexane : c'est ce qu'exprime l'équation

$$C^8H^5Az^3O^8,\ 2SO^2 + 2HO = C^8H^5Az^3O^6 + 2(SO^3,\ HO).$$

Une dissolution de thionurate acide d'ammoniaque se décompose pareillement à la température de l'ébullition, en produisant du sulfate d'ammoniaque et de l'acide dialurique, ainsi que l'exprime l'équation

$$\underbrace{C^8H^8Az^4O^8,\ 2SO^2}_{\text{Acide thionurique.}} + 4HO = 2(SO^3,\ AzH^4O) + \underbrace{C^8H^4Az^2O^8}_{\text{Ac. dialurique.}}.$$

MUREXANE. — MUREXIDE.

§ 1325. Lorsqu'on mélange une solution de sel ammoniac avec une solution d'alloxantine, toutes deux privées d'air par l'ébullition, il se précipite des cristaux d'une substance qu'on désigne

sous le nom de *murexane* ou de *dialuramide*, tandis que l'eau mère retient de l'alloxane et de l'acide chlorhydrique libre, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{16}H^{4}Az^{4}O^{14}}_{\text{Alloxantine.}} + Cl\,H\,Az\,H^{3} = \underbrace{C^{8}H^{5}Az^{3}O^{6}}_{\text{Murexane.}} + \underbrace{C^{8}H^{2}Az^{2}O^{8}}_{\text{Alloxane.}} + Cl\,H.$$

La murexane cristallise en longues aiguilles dures et brillantes. Elle est insoluble dans l'eau froide, et faiblement soluble dans l'eau bouillante, dont elle se sépare par le refroidissement.

Elle se dissout dans l'ammoniaque, les acides l'en précipitent sans altération. Lorsqu'on la fait bouillir avec cette substance, la liqueur prend d'abord une teinte jaunâtre, acquiert graduellement une couleur d'un pourpre foncé, et laisse bientôt déposer des aiguilles vertes à reflets métalliques, qu'on désigne sous le nom de *murexide*. Cette même transformation de la murexane en murexide peut s'effectuer sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir l'ammoniaque; il suffit d'ajouter à l'eau des corps facilement réductibles, tels que des oxydes de mercure ou d'argent.

La réaction s'explique au moyen de l'équation

$$2\,(\underbrace{C^{8}H^{5}Az^{3}O^{6}}_{\text{Murexane.}}) + O^{2} = 2\,HO + \underbrace{C^{16}H^{8}Az^{6}O^{12}}_{\text{Murexide.}}.$$

On obtient encore la murexide en grande abondance, en dissolvant la murexane dans l'ammoniaque et y ajoutant une dissolution d'alloxane. La liqueur prend bientôt une teinte pourpre et forme un abondant dépôt de murexide.

On peut également la préparer en versant goutte à goutte dans une dissolution presque bouillante d'alloxane une dissolution de carbonate d'ammoniaque; une vive effervescence se produit; bientôt la liqueur se colore en pourpre, et la murexide se dépose par le refroidissement.

Enfin, d'après MM. Liebig et Wöhler, la murexide prendrait encore naissance en faisant réagir 4 parties d'alloxantine, 7 d'alloxane, 240 d'eau et 80 de carbonate d'ammoniaque.

La murexide cristallise en prismes quadrilatères raccourcis, d'un vert doré magnifique présentant les reflets métalliques et la belle couleur verte des ailes de cantharides; elle est peu soluble dans

l'eau, qu'elle colore cependant en pourpre magnifique; elle est insoluble dans l'alcool et l'éther.

La murexide se dissout dans la potasse caustique, en prenant une belle couleur bleue tout à fait caractéristique.

La composition de la murexide est exprimée par la formule

$$C^{16}\,H^{8}\,Az^{6}\,O^{12} + 2\,HO.$$

PRINCIPES IMMÉDIATS DE LA CHAIR DES ANIMAUX.

CRÉATINE.

§ 1326. Lorsqu'on épuise le chair des animaux par l'eau froide, on obtient un produit cristallisable, observé par M. Chevreul, il y a vingt ans, et étudié récemment d'une manière approfondie par M. Liebig. Ce composé tend à se dédoubler sous diverses influences en des composés nombreux parfaitement définis.

Pour obtenir la créatine, on épuise à l'eau froide la chair d'animaux récemment tués et hachée aussi fin que possible. En chauffant ce liquide, l'albumine se coagule sans que sa couleur change; ce n'est que par l'ébullition que la matière colorante se trouve détruite. Le liquide filtré rougit fortement le tournesol et fournit de la créatine par l'évaporation.

La quantité de créatine contenue dans les diverses espèces de viandes est très-variable; ainsi la chair de poule est celle qui paraît en contenir le plus; viennent ensuite le cheval, le renard, le chevreuil, le cerf, le lièvre, le bœuf, le mouton, le porc, le veau et le poisson. C'est surtout le cœur qui fournit à poids égal la plus forte proportion de créatine.

A l'état de pureté, la créatine est incolore, insipide, neutre aux réactifs colorés. Elle cristallise en prismes parfaitement limpides; les cristaux possèdent une densité de 1,34 à 1,35.

Elle exige 74 parties d'eau pour se dissoudre à la température ordinaire; elle est très-soluble, au contraire, dans l'eau bouillante qui la laisse déposer par le refroidissement sous la forme de fines aiguilles.

Les acides énergiques, tels que l'acide sulfurique, transforment

la créatine en *créatinine*, en éliminant 2 équivalents d'eau ; c'est ce qu'exprime l'équation

$$\underbrace{C^8 H^8 Az^3 O^4}_{\text{Créatine.}} = \underbrace{C^8 H^7 Az^3 O^2}_{\text{Créatinine.}} + 2 HO.$$

Une ébullition prolongée dans l'eau de baryte dédouble la créatine en urée et en sarcosine, ainsi que l'exprime l'équation

$$\underbrace{C^8 H^9 Az^3 O^4}_{\text{Créatine.}} + 2 HO = \underbrace{C^2 H^4 Az^2 O^2}_{\text{Urée.}} + \underbrace{C^6 H^7 Az O^4}_{\text{Sarcosine.}}.$$

La composition de la créatine est représentée par la formule

$$C^8 H^9 Az^3 O^4.$$

CRÉATININE.

§ 1327. Nous avons vu précédemment que lorsqu'on traite la créatine par l'acide sulfurique, il se produit avec élimination d'eau une matière particulière désignée sous le nom de *créatinine*. Celle-ci s'obtient plus commodément en faisant bouillir la créatine avec de l'acide chlorhydrique concentré, on obtient ainsi du chlorhydrate de créatinine, qu'on décompose par un excès d'oxyde de plomb hydraté; on l'obtiendrait également en décomposant le sulfate par le carbonate de baryte.

A l'état de pureté, la créatinine se présente sous la forme de cristaux qui sont beaucoup plus solubles dans l'eau et dans l'alcool que la créatine.

Cette substance précipite le sublimé corrosif en flocons blancs qui se transforment au bout de quelques instants en aiguilles incolores.

Elle donne avec le chlorure de zinc un précipité grenu, formé d'aiguilles groupées concentriquement, ainsi qu'il est facile de le reconnaître lorsqu'on l'examine à la loupe. Une dissolution d'azotate d'argent de concentration moyenne, à laquelle on ajoute une dissolution de créatinine, se prend en une bouillie d'aiguilles blanches composée de nitrate de créatinine et d'argent.

La composition de la créatinine est exprimée par la formule

$$C^8 H^7 Az^3 O^2.$$

Cette substance forme avec les acides des sels bien définis et parfaitement cristallisés.

Dans certaines circonstances qu'on n'a pas su préciser encore, la créatinine paraît régénérer la créatine.

SARCOSINE.

§ 1328. Ce produit prend naissance lorsqu'on fait bouillir une dissolution de créatine avec un grand excès de baryte caustique; de l'ammoniaque se dégage en abondance et bientôt la liqueur se trouble. En renouvelant de temps en temps les additions d'hydrate de baryte et d'eau et continuant l'action jusqu'à cessation de toute odeur ammoniacale, on obtient par la filtration un liquide limpide retenant en dissolution la sarcosine et l'excès de baryte. Le dépôt qui reste sur le filtre est du carbonate de baryte. Pour débarrasser la sarcosine de la baryte caustique, on fait passer à travers la dissolution un courant d'acide carbonique, et l'on porte à l'ébullition. La solution filtrée donne par l'évaporation un sirop qui ne tarde pas à se prendre en feuillets incolores et transparents.

On purifie cette matière en la transformant en une dissolution concentrée de sulfate qu'on maintient acide à dessein; de l'alcool ajouté au liquide sirupeux sépare le sulfate sous la forme d'une poudre blanche cristalline qu'on lave à l'alcool froid. Ce sulfate, dissous dans l'eau, est chauffé avec du carbonate de baryte en poudre fine jusqu'à cessation d'effervescence et jusqu'à ce que la réaction acide de la liqueur ait entièrement disparu. Celle-ci renferme l'alcaloïde qui par l'évaporation se sépare sous la forme de cristaux parfaitement définis.

Ces cristaux appartiennent au système rhombique; ils sont incolores, transparents et assez gros; ils sont très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther. Ils fondent un peu au-dessus de 100 degrés et se volatilisent sans résidu.

La sarcosine est isomère de la lactamide et de l'uréthane; son insolubilité dans l'alcool et dans l'éther la distingue de ces deux substances. Elle est également isomère de l'alanine. Elle forme avec les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique, des sels définis et cristallisables.

La composition de la sarcosine est exprimée par la formule

$$C^6 H^7 Az O^4.$$

ACIDE INOSIQUE.

§ 1329. Cet acide se rencontre dans les eaux mères de l'extrait de viande d'où la créatine s'est déposée. Il présente une réaction fort acide et possède un saveur agréable qui rappelle celle du bouillon. Evaporé en consistance de sirop, il ne fournit pas de cristaux, même lorsqu'on l'abandonne pendant plusieurs semaines à l'étuve. Traité par l'alcool, ce sirop se transforme en une matière pulvérulente, dure, à peine soluble dans ce véhicule. Il est insoluble dans l'éther.

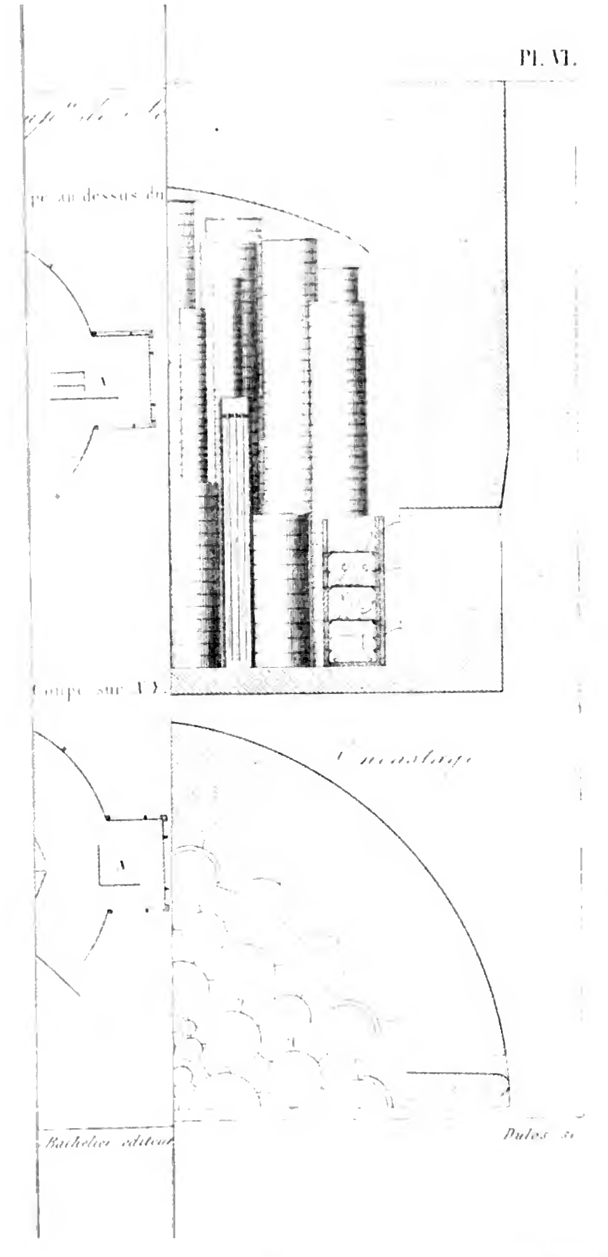
L'acide inosique ne forme aucun précipité dans les eaux de chaux ou de baryte; mais par l'évaporation on voit s'y former des paillettes nacrées d'inosate de baryte ou de chaux. Il trouble les sels de cuivre, dans lesquels il forme un précipité bleu-verdâtre, insoluble dans l'eau bouillante. Il précipite les sels d'argent en blanc; le précipité gélatineux présente l'aspect de l'alumine.

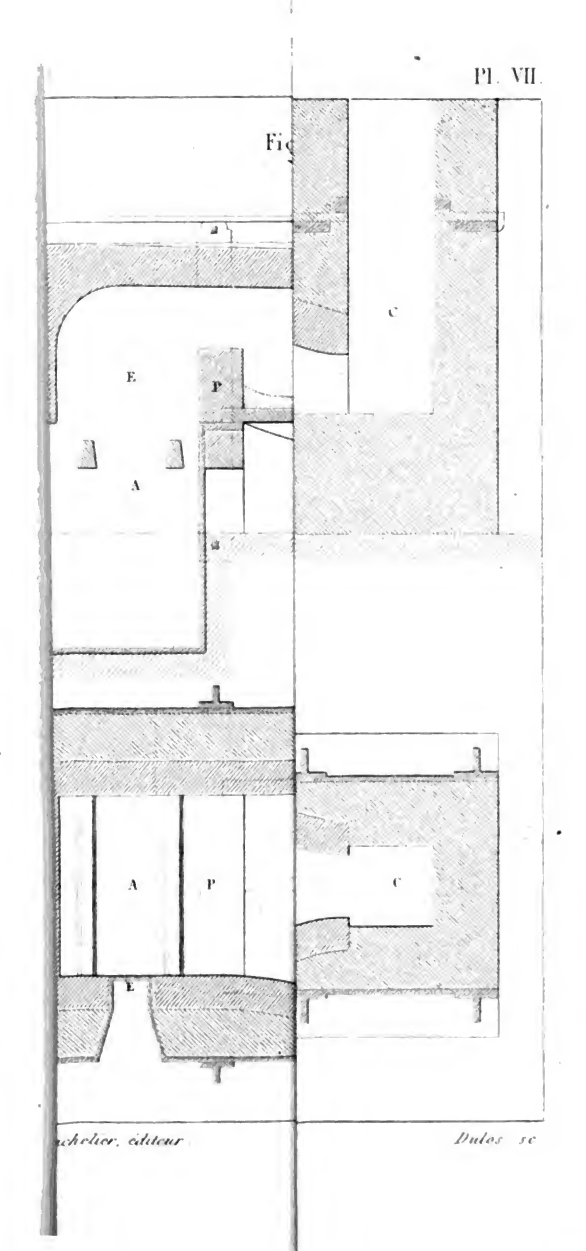
Les inosates, chauffés sur une lame de platine, se décomposent en répandant une odeur de viande rotie.

La composition de l'acide inosique est représentée par la formule

$$C^{10} H^8 Az^2 O^{12}.$$

FIN DU TOME SECOND ET DERNIER.


Pl. VI.
Coupe sur XY.
Bachelier éditeur
Dulos sc.



...chelier, éditeur

Dulos sc

Pl. VIII.

Fig. 213. page 323.

F

G

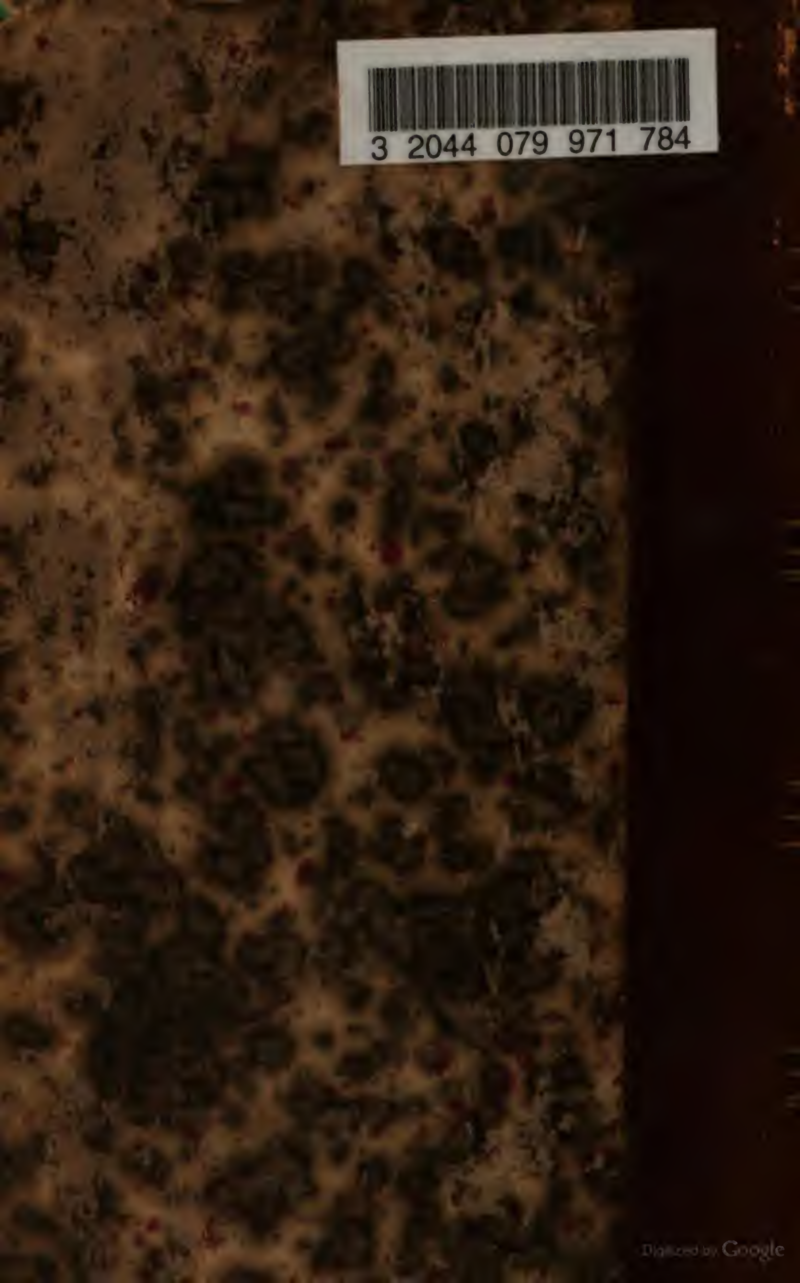
R'

llet-Bachelier édi

Pulos sc.




DEC 2 1938


3 2044 079 971 784